原子吸光分析法による鉄鉱石中の酸化チタン、バナジウム、ニッケル、クロム、鉛、ビスマスの定量

遠藤 芳秀，畑 俊彦，中原 悠紀*

(1968 年 9 月 21 日受理)

原子吸光分析法による鉄鉱石中の酸化チタン、バナジウム、ニッケル、クロム、鉛、ビスマスの定量について実験した。操作は試料を酸に溶解し、残留物処理を行ない、同一溶液から酸化チタン、バナジウムは亜酸化窒素-アセチレン炎、その他は空気-アセチレン炎を用いて測定を行なった。本法は分離操作を必要としないことから迅速に定量でき、感度、精度、正確度の点でもほぼ満足できる結果を得た。

チタンの測定にはカルシウム、マグネシウムなどの影響があったが、抑制剤としてアルミニウムの添加が効果的であった。またバナジウムにはチタン、カルシウムが、クロムにはアルミニウム、カルシウムなどの影響があったが、化学前処理の融解剤にピロ硫酸カリウムを用いると共存元素の影響を抑制することができた。

1 緒 言

既報¹⁾において鉄鉱石中のアルミナ、ライム、マグネシア、マンガ、銅、亜鉛の定量について報告した。その後、原子吸光分析法の応用拡大を目的に、酸化チタン、バナジウム、ニッケル、クロム、鉛、ビスマスの定量について検討した。

通常、鉄鉱石には酸化チタンを除いたこれらの成分はほとんどが 0.05% 以下であり、その分析には相当の高感度が要求される。原子吸光分析法は高感度とはいえ、バナジウム、鉛、ビスマスの感度は 0.01% 以下の試料への適用にじゅうぶんとはいえない。しかし前処理の容易なこと、分離操作を行なう必要がないので誤差要因の少ないこと、同一の前処理で多成分の分析が可能なことなどを考慮した場合、従来の化学分析法²⁾に比較して有利な点が多い。ビスマスを除いたこれらの元素の原子吸光分析による定量例は数多く発表されている^{3)~7)}が、鉄鉱石類への応用は少ない。

著者らは各元素に適した測定条件のもとに、鉄鉱石中のこれらの元素を迅速に精度よく定量すべく検討を行ない、実際試料に適用した結果ほぼ満足すべき結果が得られた。

2 装置および試薬

2.1 装 置

日本 Jarrell Ash AA-1 型を使用し、回折格子 3,000

* 川崎製鉄株式会社水島製鉄所：岡山県倉敷市水島川崎通

Å プレーズ、光電子増倍管 R-106 を内蔵させた。光源は Westinghouse 社製の hollow cathode lamp (単元素用) を使用した。バーナーは水冷魚尾型、50 mm スロットのものを用い、チタン、バナジウムは亜酸化窒素-アセチレン炎、ニッケル、クロム、鉛、ビスマスは空気-アセチレン炎を用いた。

2.2 試 薬

チタン標準溶液：金属チタン (99.5%) 1.00 g を少量の塩酸に溶解したのち、塩酸 (1+1) で正確に 1 l としてチタン 1000 ppm の溶液を調製した。

バナジウム標準溶液：金属バナジウム (99.5%) 1.00 g を少量の王水に溶解したのち、水で正確に 1 l としてバナジウム 1000 ppm の溶液を調製した。

ニッケル標準溶液：金属ニッケル (99.9%) 1.00 g を少量の王水に溶解したのち、水で正確に 1 l としてニッケル 1000 ppm の溶液を調製した。

クロム標準溶液：金属クロム (99.9%) 1.00 g を少量の塩酸に溶解したのち、水で正確に 1 l としてクロム 1000 ppm の溶液を調製した。

鉛標準溶液：金属鉛 (99.99%) 1.00 g を少量の硝酸に溶解したのち、水で正確に 1 l として鉛 1000 ppm の溶液を調製した。

ビスマス標準溶液：金属ビスマス (99%) 1.00 g を少量の王水に溶解したのち、水で正確に 1 l としてビスマス 1000 ppm の溶液を調製した。

アルミニウム標準溶液：金属アルミニウム (99.99%) 5.00 g を塩酸に溶解したのち、水で正確に 1 l としてアルミニウム 5000 ppm の溶液を調製した。

妨害元素を調べるための各元素の標準溶液はすべて純金属か、あるいは塩化物を塩酸あるいは硝酸に溶解したのち、一定量にうすめて調製した。

その他の試薬はすべて特級品を使用し、水はイオン交

換水を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 測定条件の設定

本報で使用した測定条件を Table I に示す。

Table I Working condition for Ti, V, Ni, Cr, Pb and Bi

Element	Wavelength (Å)	Lamp current (mA)	Acetylene flow (l/min)	Air flow (l/min)
Ti	3643	16	4.6	5.0†
V	3184	16	4.4	5.0†
Ni	2320	16	1.4	7.0
Cr	3579	10	2.0	7.0
Pb	2833	12	1.4	7.0
Bi	2231	10	1.4	7.0

† Nitrous oxide

3.1.1 分析線 チタンの測定に使用できる分析線は 3643, 3654, 3998 Å などがあるが、スペクトル線の吸光度（以下吸光度と略記）の点では 3643 Å と 3653 Å はほぼ同じで、3998 Å は若干劣る。そこでランプの光強度、スケール拡大したときの S/N を考慮して 3643 Å を用いた。

ニッケルは 2320, 3415 Å のうち光強度は後者のほうが強いが、吸光度は前者のほうが 3 倍程度高いので、微量分析ということを考慮して 2320 Å を用いた。

クロムは 3579, 3593, 4254, 4275 Å のうち、ランプの光強度、吸光度を検討して 3579 Å を用いた。

鉛は 2170, 2833 Å のうち、吸光度の点では前者が 2 倍程度高いが、光強度が当所で使用した装置、ランプでは著しく低いので、光電子増倍管の感度を上げねばならず、S/N は後者のほうが良好であったので 2833 Å を用いた。

3.1.2 ランプ電流とスリット幅 ランプ電流は各ランプの許容電流値（チタン：25, バナジウム：35, ニッケル：30, クロム：30, 鉛：15, ビスマス：12 mA）、ランプの光強度、スケール拡大したときの S/N を検討して決めた。

スリット幅は 100 μ（固定）を用いた。

3.1.3 ガス流量とバーナー高さ 空気（亜酸化窒素）流量に対するアセチレン流量は、最高の吸光度を示し、しかも安定した炎が得られる流量に設定した。Fig. 1, 2 にアセチレン流量による各元素の吸光度変化を示す。測定はチタン 10 ppm, バナジウム, ニッケル, クロム, 鉛, ビスマス 5 ppm のおのおの別個の溶液を調製し、ニッケル, クロムはスケール拡大 2 倍, その他は 10 倍で測定を行なった。バーナーの高さは光軸がバー

Fig. 1 Effect of flow rate of acetylene for Ti and V

—○— Ti 10 ppm, scale expansion 10; —●— V 5 ppm, scale expansion 10; Nitrous oxide flow: 5.0 l/min

Fig. 2 Effect of flow rate of acetylene for Ni, Cr, Pb and V

—□— Ni 5 ppm scale expansion 2; —×— Cr 5 ppm, scale expansion 2; —△— V 5 ppm, scale expansion 10; —▲— Bi 5 ppm, scale expansion 10; Air flow: 7.0 l/min

ナーの先端より 5 mm の位置となるようにした。

3.2 酸濃度の影響

鉄鉱石の前処理に使用する塩酸濃度を 0.6~1.8 N に変化させて鉄の濃度は一定に保ち、それぞれの元素の吸光度変化を検討したところ、いずれもこの酸濃度の範囲内での変動は 4% 以内であり、無視できた。また塩酸濃度 1.2 N 溶液を基準として、0.1~1 ml/100 ml の硝酸を添加した場合、その影響はほとんど無視できた。

3.3 鉄とピロ硫酸カリウムの影響

鉄鉱石の主成分である鉄と溶融剤として使用するピロ硫酸カリウムの影響を調べるために、鉄を 1000~10000 ppm に変化させ、ピロ硫酸カリウム 1 g/100 ml を添加

した場合と添加しない場合の各元素の吸光度変化を検討した。

ニッケル, 鉛には両者ともほとんど影響せず, ビスマスには鉄の影響は認められなかったが, ピロ硫酸カリウムの共存は無視しうる程度の吸光度の増加を示した。

バナジウムおよびクロムは鉄の共存によって吸光度が低下したが, ピロ硫酸カリウム 1% 溶液では吸光度が増加するとともに鉄の影響は無視できた。Fig. 3 にバナジウムとクロムに対する鉄の影響とピロ硫酸カリウムの抑制効果を示す。

Fig. 3 Effect of Fe and $K_2S_2O_7$ for V and Cr

—●— V 5 ppm+Fe, --●-- V 5 ppm+Fe/ $K_2S_2O_7$ 1% soln., scale expansion 10; —×— Cr 5 ppm+Fe, --×-- Cr 5 ppm+Fe/ $K_2S_2O_7$ 1% soln., scale expansion 2

3.4 チタン定量におけるアルミニウムの効果

Fig. 4 に示すようにチタン測定時に鉄が共存すると吸光度は増加するが, アルミニウムの共存によってこの増加は無視される。ピロ硫酸カリウム 1% 溶液の場合も同様であった。ここでつぎのよいことは, 鉄鉱石中には

Fig. 4 Effect of Fe, $K_2S_2O_7$ and Al for Ti

① Ti 10 ppm+Fe; ② Ti 10 ppm+Fe+Al 100 ppm; ③ Ti 10 ppm+Fe/ $K_2S_2O_7$ 1% soln.; ④ Ti 10 ppm+Fe+Al 100 ppm/ $K_2S_2O_7$ 1% soln.; Scale expansion 10

ほとんどの場合アルミニウム 0.5~5% を含み, これはチタンに対し約 5 倍量以上に相当し, 著者らの実験ではこの範囲内のアルミニウムの共存はチタンに対してほとんど一定の吸光度の増加を示し, このことは鉄鉱石に含まれる多量のアルミニウムはそのまま鉄の影響の抑制剤として作用する。

3.5 共存元素の影響とその抑制

鉄鉱石に比較的少量含まれる元素について検討した。すなわち, 各元素の一定濃度の溶液にアルミニウム, カルシウム, マグネシウム, マンガンの 1000 ppm, チタン, 銅, 亜鉛の 100 ppm をそれぞれ別個に添加して, 影響の度合いを調査した。

チタン 10 ppm に対しては銅, 亜鉛以外はいずれも影響して吸光度を高めたが, いずれも 50 ppm 以上のアルミニウムの共存で一定の吸光度となり, 影響は無視できた。

バナジウム 5 ppm に対してはカルシウムが 15%, チタンが 20% 吸光度を下げたが, ピロ硫酸カリウム 1% 溶液を用いると無視できた。その他の元素はいずれもほとんど影響を及ぼさなかった。

クロム 5 ppm に対してはカルシウム, 銅が 40%, アルミニウム, マンガンが 15%, マグネシウム, 亜鉛が 5% 吸光度を高め, チタンが 45% 吸光度を下げたが, いずれも 1% ピロ硫酸カリウム溶液中では個々の干渉は無視できた。

ニッケル, 鉛, ビスマス 5 ppm に対しては上記の元素いずれもほとんど影響を及ぼさなかった。

4 定 量 法

4.1 定量操作

試料 1 g を水で潤し, 塩酸 30 ml と硝酸 5 ml を加えて加熱溶解後蒸発乾固する。塩酸 10 ml, 水 20 ml を加えて析出塩を加熱溶解し濾過する。

残分は白金のつばに移し, 乾燥灰化後フッ化水素酸処理を行ない, 残分をピロ硫酸カリウム 1 g で融解し, 水で抽出し主液に合わせる。溶液を濃縮後 100 ml メスフラスコに移し, 水で正確に標線までうすめる。この液を原子吸光度計により測定し, 検量線により各成分の含有量を求める。

4.2 検量線

各元素の標準溶液, 純鉄, 塩酸, ピロ硫酸カリウムを使用して検量線用合成溶液を調製した。純鉄の添加は試料溶液とほぼ近似させるために 0.6 g/100 ml とし, 酸

も同様の目的で塩酸 (1+9) の濃度とし、ピロ硫酸カリウムは、1 g/100 ml の添加とした。チタン測定用にはアルミニウムを測定液がアルミニウム 100 ppm となるように添加した。

上述に従って作成した検量線を Fig. 5, 6 に示す。Fig. 6 は目盛拡大装置を使用して得た記録計のチャートの波高を読みプロットした。

Fig. 5 Calibration curves-1

—○— Ti; —●— V; —□— Ni; —×— Cr;
—△— Pb; —▲— Bi; No expansion

Fig. 6 Calibration curves-2

—○— Ti; —●— V; —□— Ni; —×— Cr;
—△— Pb; —▲— Bi; Scale expansion 10

各元素ごとの標準溶液を調製するより、分析すべき成分を同一溶液内に含む標準溶液を調製するほうが有利な

ことはいうまでもない。

Table II に作業分析に使用している検量線用合成溶液の 1 例を示す。既報りに報告した成分のうち、カルシウム、マグネシウム、マンガン (別に調製) を除いたアルミニウム、銅、亜鉛をも添加した。なお、各元素別に作成した検量線と同一の合成溶液で作成した検量線はほとんど差を認められなかった。

Table II Composition of standard solution for calibration curves (ppm)

	Al	Ti	V	Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Bi
1	25	0	0	0
2	50	5	1	1
3	100	10	5	3
4	150	15	10	5
5	200	20	15	7
6	250	25	20	10
7	300	30	30	15
8	350	35	40	20

Fe 0.6%, $K_2S_2O_7$ 1%, HCl (1+9) solution

4.3 実際試料の定量結果

4.1 の操作法により実際試料を定量した。ニッケル、クロム、鉛、ビスマスは高含有の試料が得られなかったため、実際試料に標準溶液を添加した合成試料も併用した。結果を Table III, IV に示す。

4.3.1 感度 各元素の感度および検出限界は Table V に示すように鉄鉱石の微量分析にじゅうぶん適用で

Table III Determination of TiO_2 and V in iron ore

Sample		TiO_2 (%)		V (%)	
		Anal. value	A-A value	Anal. value	A-A value
B. C. S. 175/2		0.09 ₅	0.09 0.09	—	—
Jouyou	1	0.28	0.29 0.29	0.031	0.029 0.030
"	2	0.24	0.25 0.26	0.028	0.028 0.027
Larap	1	0.25	0.24 0.24	0.095	0.093 0.091
"	2	0.20	0.22 0.21	0.105	0.104 0.108
Rompin	1	0.16	0.16 0.16	0.003	0.002 0.002
"	2	0.12	0.14 0.15	0.005	0.004 0.003
Chushu	1	0.35	0.34 0.35	0.003	0.003 0.003
"	2	0.30	0.28 0.26	0.002	0.003 0.002
Romeral		0.21	0.21 0.20	0.38	0.38 0.39

Anal. value : Obtained by JIS method (M8219-1, M8225); A-A value : Obtained by atomic absorption spectrometry

Table IV Determination of Ni, Cr, Pb, Bi in iron ore

Sample	Ni, Cr, Pb and Bi added (%)	Ni (%)		Cr (%)		Pb (%)		Bi (%)	
		Anal. value	A-A value	Anal. value	A-A value	Anal. value	A-A value	Anal. value	A-A value
Jouyou	—	0.003	0.004 0.005	0.002	0.002 0.002	<0.001	0.002 0.001	<0.001	<0.001 0.001
"	0.020	—	0.024	—	0.023	—	0.022	—	0.019
Larap	—	0.003	0.005 0.006	0.010	0.012 0.013	<0.001	0.001 0.001	0.001	0.002 0.003
"	0.040	—	0.047	—	0.052	—	0.041	—	0.042
Rompin	—	0.002	0.004 0.004	0.006	0.007 0.005	0.022	0.021 0.020	0.039	0.042 0.040
"	0.060	—	0.064	—	0.067	—	0.081	—	0.100
Chushu	—	0.002	0.004 0.002	0.004	0.002 0.002	0.001	0.002 0.001	0.003	0.001 0.003
"	0.080	—	0.083	—	0.083	—	0.080	—	0.084
Romeral	—	0.012	0.014 0.015	0.002	0.003 0.004	0.001	0.003 0.002	0.002	0.004 0.002
"	0.100	—	0.115	—	0.103	—	0.103	—	0.102

Anal. value : Obtained by JIS method (M8223-1, M8224-1, M8229-1, M8230)

Table V Sensitivity and detection limit for elements

Element	Sensitivity (ppm/1% abs.)	Detection limit (ppm)
Ti	1.4	0.2
V	1.1	0.1
Ni	0.3	0.02
Cr	0.2	0.01
Pb	0.9	0.1
Bi	0.8	0.1

きた。

4.3.2 測定精度 4.2 で調製した合成溶液によるくりかえし 10 回の測定精度を観察した。チタン 10 ppm, バナジウム, 鉛, ビスマス 5 ppm の溶液をスケール拡大 10 倍で測定した場合の変動係数 (c. v.) はそれぞれ 2.5, 2.0, 2.4, 3.2% であり, ニッケル, クロム 3 ppm の溶液をスケール拡大 5 倍で測定した場合の c. v. はそれぞれ 1.4, 1.8% であり, また, 同一試料のくりかえし精度もビスマスを除いてはほぼ満足すべき結果が得られた。

なおチタン, バナジウムは化学分析値によく一致したが, ニッケル, クロム, 鉛, ビスマスは試料の含量が微量なため, 正確度は不明であったが, おのおのの試料にこれらの標準溶液を添加した場合は理論値とよく一致した結果を示した。

5 結 言

原子吸光分析法を鉄鉱石中の酸化チタン, バナジウム, ニッケル, クロム, 鉛, ビスマスの定量に応用した。本法はビスマスが精度, 再現性の点で若干わるい以外は良好な結果を得た。特に標準化が容易なこと, 迅速

性のあることから作業性の面で有効である。

終わりに, 本実験にあたり種々ご助言を賜った当所製鋼管理部長八木靖浩氏に感謝します。

文 献

- 1) 遠藤芳秀, 畑 俊彦, 中原悠紀: 本誌, **17**, 679 (1968).
- 2) JIS M8219-(1), 8223-(1), 8224-(1), 8225, 8229-(1), 8230 (1964).
- 3) P. H. Scholes: *Analyst*, **93**, 197 (1968).
- 4) J. A. Bowman, J. B. Willis: *Anal. Chem.*, **39**, 1210 (1967).
- 5) 飯田忠三, 田中 保, 山崎一雄: 本誌, **15**, 1100 (1966).
- 6) 飯田忠三, 名倉正人: 同上, **17**, 17 (1968).
- 7) L. Barnes: *Anal. Chem.*, **38**, 1083 (1966).
- 8) 松本 勲, 岡本正男, 中村 烈: 本誌, **17**, 997 (1968).

☆

Determination of titanium, vanadium, nickel, chromium, lead and bismuth in iron ore by atomic absorption method. Yoshihide ENDO, Toshihiko HATA and Yuki NAKAHARA (Kawasaki Steel Corp., Mizushima Works, Mizushima, Kurashiki-shi, Okayama-ken)

Atomic absorption method was applied for the solution prepared by dissolving sample in acid and the residue is treated as usual by using Nippon Jarrel-Ash AA-1 photometer, whereby titanium and vanadium were determined with N_2O -acetylene flame and the other elements with air-acetylene flame.

Calcium, magnesium etc. interfered with the determination of titanium, but the addition of aluminum as their suppressor was effective. Interferences from titanium and calcium on the determination of vanadium, and those from aluminum, calcium etc. on chro-

mium could be minimized by the use of potassium persulfate fusion in the chemical pretreatment. Sensitivities (ppm/1% absorption) were: Ti 1.4, V 1.1,

Ni 0.3, Cr 0.2, Pb 0.9 and Bi 0.8. The detection limits were about one tenths of the above concentrations. (Received Sept. 21, 1968)

差動走査熱量法，示差熱分析法および熱重量分析法による 石こうの定量分析*

橋詰 源蔵， 網田 佳代子**

(1968 年 12 月 2 日受理)

差動走査熱量計 (DSC) による $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ - CaSO_4 各混合系の定量分析方法について検討した。

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 混合系の分析において， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 2 段階の加熱脱水に相当する二つの吸熱ピークを明りょうに分離させるための測定条件について検討した。その結果，試料容器としてふたに小さなピンホールをあけたアルミ製の密封型の容器を用い，昇温速度を大きくして測定した場合にピークの分離は良好であった。またこの測定条件では，測定誤差の一つの原因になると考えられる $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ の脱水ピークのあとに現われる CaSO_4 の結晶化による発熱ピークが小さくなった。

DSC による方法と従来より行なわれている示差熱分析法および熱重量分析法と比較した結果，DSC による方法は迅速でしかも精度のよい方法であることがわかった。

1 緒 言

焼き石こうとして一般に用いられている硫酸カルシウムの半水合物 (以下半水石こうという) 中には，しばしば硫酸カルシウムの 2 水合物 (以下 2 水石こうという) が混在し，また最近では，水に可溶性である (III) 型の結晶形を有する無水の硫酸カルシウム (以下無水石こうという) を含む焼き石こうが製造されている。

焼き石こうの品質は，その中に混在する 2 水石こうあるいは無水石こうの量によって著しく左右される。したがってその組成を知ることは重要なことである。

分析方法については従来より種々検討されている。たとえば 2 水，半水および無水石こうの結晶形の差を利用した X 線回折による分析法¹⁾²⁾，2 水および半水石こうの加熱による脱水を利用した示差熱分析法 (以下 DTA 法と略記)³⁾ および熱重量分析法 (以下 TGA 法と略記)⁴⁾

などがある。これらの諸方法のうちの DTA 法に対応して，最近になって開発され，その利用が急速に広められつつある差動走査熱量計を用いる方法 (以下 DSC 法と略記) がある。

ここで DTA 装置と DSC を簡単に比較する。DTA は試料と不活性標準試料との間の温度差を測定するのに対し，DSC は試料と標準試料の各ホルダーを同一温度に保つために補償回路から供給される電力を記録する。しかもチャート紙上に記録されたピークの面積はかなり正確に熱量に比例する。また小さな試料ホルダーは加熱炉を兼ねており，その熱容量が小さいので加熱速度は最大で 1 分間 80°C と非常に大きく，しかも装置に試料を入れて所定の温度にセットして測定を開始するまでに要する時間は数分以内である。

著者らはこのような特徴をもつ DSC を中心にして熱分析法による工業分析法を検討していく予定であるが，本報では DSC 法による石こうの分析法について検討した結果およびそれと従来の方法すなわち DTA 法，TGA 法との比較について報告する。

* 差動走査熱量法，示差熱分析法および熱重量分析法による工業分析法の研究 (第 1 報)

** 兵庫県立工業試験場：神戸市須磨区行平町 3 丁目