転炉鉍、鋅中の銅迅速分析法(第1報)

池 田 錦 七

Rapid Method for Determination of Copper in Converter Matte and Slag. I.

SASITI IKEDA

(Saganoseki Smelting Plant, Nippon Mining Company)

Rapid analysis of converter matte and slag is investigated by use of a photo electric colorimeter and fully satisfactory result is obtained. One g of matte is decomposed with a solution of 4 g. potassium chlorate in 15 cc 1:1 nitric acid, while the same amount of slag is decomposed by using 4 g potassium chlorate in 30 cc 2:1 nitric acid. The sample containing hydrated silicate is decomposed with 4 cc hydrofluoric acid, then treated with sodium or ammonium fluoride in order to remove the effect of interference by the iron. The nitrate solution containing Cu^{++} is then applied for photo-electric colorimetry. Analysis of matte and slag containing 20~70% and 1~5% copper, respectively, could be finished in 7 minutes in case of the former and 13 minutes in case of latter and the error of this method is not large in comparison with that obtained by standard method.

(Received November 20, 1954).

I 諸 言

従来銅製錬において、銅鉍、鋅等は炉前分析を行わずして銅鉍等は肉眼鑑定によっていたので製銅上すくなくならず不便を感じていた。転炉鉍および鋅等中の銅分析法は電解分析法や沃素滴定法等が用いられているが所要時間を長く要するので迅速法としては不適當である。銅の比色定量に関しては発色機構として Na -diethyl dithio carbamate¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ ammonia⁴⁾⁵⁾⁶⁾ dithizone¹⁾²⁾ potassium ferro cyanide¹⁾ K-ethyl-xanthate¹⁾ salicylic acid & m-benzamino semicarbazine¹⁾。等による発色方法の諸文献があり、また濃度範囲における適当な発色剤としては、次の如くいわれている⁷⁾。

Cu^{2+} 濃 度	適 当 な 発 色 剤
0~ 2 γ/cc	ジエチル・ジチオカルバミン酸ソーダ
2~ 20 "	黄 血 塩
20~ 200 "	アンモニア
200~2000 "	Cu^{2+} 自身の色

銅鉍(約20~70%Cu) 転炉鋅(約1~4%Cu)等の如く含銅の高い試料については銅イオン自身の色により光度測定する事が望ましく、銅の硫酸性溶液⁸⁾による発表もあるが、著者は最近酸素製錬法⁹⁾による転炉鉍、鋅等について試料分解から迅速性を検討し、硝酸性溶液により、それ程高い精度を必要としない炉前分析として満足すべき結果を得充分実用せられる事がわかった。

II 実験経過

1. 使用した装置

平間理化研究所製光電比色計で、光源は100 V. 定電圧装置を用い、372 $\text{m}\mu$ (UV-DI) 970 $\text{m}\mu$ (IR-DI) のフィルターで光電管は東芝製 PS-50 V. (Sb-Cs管) PL-

50 V (Ag-Cs管) キュベツトは5, 10, 20 mm の液厚のものを用いた。

2. 銅溶液の吸収曲線

銅の硫酸性、硝酸性溶液の吸収曲線は第1図のようになる。硫酸銅は700 $\text{m}\mu$ 附近、硝酸銅は700 $\text{m}\mu$ より一様に透過率の最低部があるので、PL-50 V 光電管と $\lambda = 970 \text{ m}\mu$ のフィルターを組合せて光度測定をした。

第1図 吸収曲線

III 転炉鉍中の銅の定量

a) 試料の分解について

固体試料の迅速分析を完結させる第1段階は迅速かつ完全に試料を溶解させる事が、分析操作上最も重要な過程の一つである。使用する溶解試薬によって、後続処理、すなわち光度測定に影響を与える事があるので溶解と後続処理を考慮し合理的溶解法を第1表の如く検討した。銅鉍(約50%Cu)を磨鉢機にて100 meshに粉碎した試料1gを300 cc ビーカーに秤量して、各試薬を添加し熱鉄板上で、5分間加熱分解後の溶解状態を観察した。

結果より其の難易を推察すれば硝酸単独および硝酸と塩酸混液も溶解速度は比較的早い析出、浮遊する遊離

* 大分県北海郡佐賀岡町

第1表 試料の分解難易

条 件	溶 解 酸			
	HNO ₃	HNO ₃ + HCl	HNO ₃ + KClO ₃	Na ₂ O ₂
添加量	(1:1) HNO ₃ 15cc 15cc HCl	(1:1) 15cc HNO ₃ 5cc KClO ₃	(1:1) 15cc HNO ₃ 5g	Na ₂ O ₂ 5g
溶 解 法	加 熱	加 熱	加 熱	熔 融
溶 解 時 間	5 分	5 分	5 分	2 分
状 態	遊離硫黄 浮	遊離硫黄 浮	溶解状態良 好分解迅速	溶解状態 完全迅速

硫黄中に未分解試料を包含し、常に銅約 1~4 %程度が含まれていたが、硝酸と塩素酸カリウムの併用は分解時間も早く遊離硫黄中に未分解試料も含まれず約 5 分で完全に溶解し、3 分に短縮しても銅約 0.2 %以上は残らないので迅速定量法として充分応用出来る事がわかった。

b) 硫酸性溶液での吸光度定量

硫酸性溶液については多くの研究がある⁸⁾¹⁰⁾。銅鉍に近い多量の第二鉄イオンは燐酸により消色し得たが燐酸自身が吸光度に僅少の影響を与えた。また硫酸は光電管 PL-50 V と $\lambda=970\text{ m}\mu$ のフィルターの組合では吸光度に影響を与えないが、PS-50 V と $\lambda=372\text{ m}\mu$ では大に影響する事が明になった。其の他硝酸、塩素酸カリウム等の影響はなく、また他共存イオン Cd, Mn, Bi 等⁸⁾については影響する程多くないので省略した。

上記検討済の最良条件で行った分析値は数%の誤差を生じた時間も 20 分を要し迅速性を欠くので斯法は実用可能範囲外と認めた。

c) 硝酸性溶液での吸光度定量

試料を硝酸で分解後、アンモニア水で中和し更に硫酸性にしての光度定量は、中和の操作に時間を要し迅速化の目的に反するしまた結果も充分とは言えなかったので使用光電管は PL-50 V と $\lambda=970\text{ m}\mu$ のフィルターを組合せ硝酸性溶液での直接光度測定法の発色条件と検量線を作製のため次の実験を行った。

1. 硝酸の影響

硝酸銅液中、銅 400 mg 相当に硝酸 (1:1) を第 2 表の如く 2~20 cc 迄増量添加して 200 cc に希釈し、10 mm キュベツトを用いて吸光度を測定した結果は硝酸量により全く影響がなかった。

第2表 硝 酸 の 影 響

銅 量 mg	HNO ₃ 添加量 cc	透過率	吸光度
400/200 cc	2	60.1	0.221
"	5	60.1	0.221
"	10	60.1	0.221
"	15	60.1	0.221
"	20	60.1	0.221

銅量 400 mg は銅鉍の中間品位に合せて作製した

2. 第2鉄イオンの影響

銅鉍は通常鉄約 5~35 % を含有するので第 3 表の如く銅 400 mg/200 cc 中に第 2 鉄と硝酸 (1:1) 15 cc を加えた影響および第 4 表は塩素酸カリウムによる第 2 鉄の

第3表 第2鉄イオンの影響

銅 量 mg	鉄添加量 mg	透過率	吸光度
400/200 cc	0	60.10	0.221
"	100	60.10	0.221
"	200	60.10	0.221
"	300	60.10	0.221
"	400	59.70	0.224
"	500	59.70	0.224

第4表 塩素酸カリウムによる第2鉄イオンの影響

銅量 mg	鉄添加量 mg	塩素酸カリウム添加量 (g)	透過率	吸光度
400/200 cc	0	4	60.1	0.221
"	100	4	60.0	0.222
"	200	4	59.8	0.224
"	300	4	59.4	0.227
"	400	4	58.7	0.231
"	500	4	58.3	0.235

影響を検討した結果である。

すなわち硝酸性銅液に添加された第 2 鉄量は第 3 表の通り、300 mg/200 cc 迄は影響は認められないが 400 mg 以上で影響し同様第 4 表は、塩素酸カリウム、4 g を添加して、暫時、加温した銅液では 200 mg/200 cc 鉄量で明にその影響を認め鉄の増量と共に影響度も大きくなったので、その消色剤も必要となってきた。

3. 消色剤として弗化ナトリウムの使用

第二鉄イオンの消色に燐酸が用いられるが、それ自身吸光に影響する事が明になったので、使用しない事にした。銅の沃素滴定に際し、弗化ナトリウムが従来より使われ、存在する鉄を Na_2FeF_6 にして鉄イオンの影響を除去していたが、単独に弗化ナトリウムの飽和溶液を硝酸銅液に添加した時は第 5 表の如く吸光度への影響が全然ない事が認められた。

第5表 硝酸銅への弗化ナトリウムの影響

銅 量 mg	弗化ナトリウム添加量 cc	透加率	吸光度
400/200 cc	0	60.1	0.221
"	5	60.1	0.221
"	10	60.1	0.221
"	15	60.1	0.221
"	20	60.1	0.221
"	40	60.1	0.221

また第二鉄イオンの妨害を除くため、第 6 表の如く銅 400 mg/200 cc 中に鉄 500 mg と塩素酸カリウム 4 g を添加し、加温後、飽和弗化ナトリウム溶液を 0~20 cc 迄増量し硝酸溶液で、その吸光度を検討した結果 5 cc の添加で殆んど完全に鉄イオンの影響をなくする事が認められた。

4. 其の他金属イオンの影響

転炉鉍，転炉鋅中に比較的多く含有する金属のを標準試料中に夫々添加し、その影響を検討

第 7 表 の如く、鉛，亜鉛においては 50 銅，鉛，亜鉛が 8:1 其の他ニッケル，

第 6 表

銅 量 mg	鉄添加量 mg	弗化ナトリウム添加量 cc	透過率	吸光度
400/200 cc	500	0	58.5	0.233
"	500	5	60.0	0.222
"	500	10	60.0	0.222
"	500	15	60.1	0.221
"	500	20	60.1	0.221
"	0	0	60.1	0.221

第7表 共存金属イオンの影響

銅量 400/200 cc mg	添加量 mg	透過率	吸光度
Pb	50	60.0	0.222
Zn	50	60.1	0.221
Ni	10	60.0	0.222
Co	10	60.1	0.221
Mn	10	60.1	0.221
Sn	10	60.1	0.221
Sb	10	60.0	0.222
Blank	0	60.1	0.221

ガン、錫、アンチモン等は 40 : 1 迄添加し光度測定した温度で吸光度は全く影響がない事が認められた。

5. 液温度による影響

防害イオンおよび使用試薬について検討し作製した検量線で、炉前分析を行う時、標準値と相違する事があるので、第8表および第2図の如く 25, 30, 35°C 各温度で吸光度は温度の高い程、増加し影響する事が明になった。

6. 検量線の作製

基礎実験より推察し使用試薬（硝酸、塩素酸カリウム、弗化ナトリウム）および共存金属イオンが銅液の吸光度に影響することが認められないので検量線を作製した。先ず純銅を硝酸で溶解し、夫々 200 cc メスフラスコ中に 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 g 含有するように分取し更に弗化ナトリウム飽和溶液 10 cc を添加後、標線迄希釈し充分振盪後 No. 6 乾燥定量濾紙を用いて濾過し、液温 18°C における濾液を光度測定し、第3図のように 800 mg/200 cc 域でも直線関係が得られたので同

第2図 液温度と吸光度との関係図

第3図 硝酸性溶液における銅量と吸光度との関係図
様液温を 25°C, 30°C, 35°C 等の如く変化した検量線を作表した。

7. 転炉鍍の分析

試料 1 g を 300 cc コニカルビーカーに秤り取り、塩素酸カリウム約 4 g と硝酸 (1 : 1) 15 cc を加え時計皿で覆い、強熱鉄板上で加熱分解したのち時計皿を取り去り、少量の純水を加え急冷し予め飽和弗化ナトリウム液 10 cc を加えておいた 200 cc メスフラスコ中に注入して標線に合せ、振盪後、東洋 No 6 乾燥濾紙を用いて直接キュベツトに濾過し光度測定しなお液温を測定しその温度による検量線から銅品位を求め第9表の如く電解分析値と比較し精度も変りなく、その分析時間も 10 分以内 7 分で行い得る簡便迅速法なので充分炉前分析法として実用可能と認められた。

第8表 液温度の吸光度への影響

温 度		25°C		30°C		35°C		備 考
Cu mg	Fe mg	透過率	吸光度	透過率	吸光度	透過率	吸光度	
250	400	70.9	0.150	70.3	0.153	69.5	0.158	HNO ₃ (1 : 1) 500 弗化ナトリウム 10 cc 恒温槽使用
300	370	66.6	0.177	65.8~9	0.182	65.2	0.186	
350	320	62.7	0.203	61.7	0.210	61.1	0.214	
400	270	58.7	0.231	57.8	0.238	57.1	0.243	
450	235	55.2	0.258	54.1	0.267	53.6	0.271	
500	200	51.8	0.286	50.6	0.296	50.2	0.299	
550	160	48.4	0.315	47.3~4	0.325	46.5	0.333	
600	120	45.6	0.341	44.3	0.354	43.9	0.358	
70	80	42.8	0.369	41.6	0.381	41.0	0.387	
	30	42.0	0.396	39.2	0.407	38.5	0.415	
	20	37.9	0.422	36.8	0.434	36.0	0.444	
	10	35.8	0.446	34.6	0.461	33.7	0.473	

第9表 銅鉍試料の分析例

試料番号	本比色法(%)	電解分析法(%)	差(%)
1	28.30	28.32	-0.02
2	30.70	30.56	+0.14
3	32.85	32.68	+0.17
4	37.50	37.55	-0.05
5	40.30	40.41	-0.11
6	41.80	41.99	-0.19
7	41.90	42.21	-0.31
8	45.60	45.75	-0.15
9	52.00	51.98	+0.02
10	52.40	52.44	-0.04
11	58.70	58.97	-0.27
12	61.10	60.97	+0.13
13	67.30	67.59	-0.29
14	72.50	72.66	-0.16
15	73.20	73.54	-0.34

IV 転炉鍍中の銅の定量

転炉鍍は熔鉍炉鍍に比べて銅分が高く約 1.0~4.0 % の範囲内にあるので発色試薬を用いず銅自身の色にて充分直接吸光度定量が出来るものと考え硝酸性溶液で実験し良好結果を得た。

a) 試料の分解について

鍍は銅鉍と異り珪酸約 20 % を含み通常王水と硫酸の混酸にて分解を行うが、時間的に長くなり、なお塩酸はできるだけ避けたいので硝酸、塩素酸カリウムおよび弗化水素酸による分解実験を行い溶解状態を観察した。

溶解方法を比較すれば、No. 1 法は試料が完全に溶解する前に液は蒸発し未分解の黒色残渣に銅約 1~2 % を残し、No. 2 法は硝酸量を 30 cc に増量して分解時間を長くした結果、残渣中の銅分は約 0.15 % 以下となり著しく減じたが、分解時間が長いので迅速溶解法としては適さない。No. 3 法は先ず硝酸と硫酸で約 4 分間加熱分解し含水珪酸が生じた時、弗化水素酸約 3 cc を加え引き続き 3 分間煮沸すると完全な分解のように見えたが、なお銅約 0.4 % 程度残ることを認めた。No. 4 法は硝酸と塩素酸カリウムで 4 分間煮沸すれば完全に分解し残渣中にも銅分がない良好結果を得た。

b) 硝酸性溶液での吸光度定量

1. 検量線の作製

第10表 試料の分解難易

方法 NO.	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4
溶 解 酸	HNO ₃ + KClO ₃	HNO ₃ + KClO ₃	HNO ₃ + HF + H ₂ SO ₄	HNO ₃ + KClO ₃ + HF
添 加 量	HNO ₃ (2:1)15cc KClO ₃ 4g	HNO ₃ (2:1)30cc KClO ₃ 4g	HNO ₃ (2:1)15cc H ₂ SO ₄ (2:1) 5cc HF 3cc	HNO ₃ (2:1)30cc KClO ₃ 4g HF 4cc
溶 解 方 法	加 熱	加 熱	加 熱	加 熱
溶 解 時 間	7 分	15 分	最 初 4 分 HF 添加後 3 分	最 初 4 分 HF 添加後 3 分
状 態	残 渣 黒 色 銅 分 多 量 残 る	残 渣 黒 色	稍 完 全	完 全 分 解

各試薬および共存金属イオンの影響については転炉鉍の時、すでに検討済みなので実験を省略し直ちに銅1~6 % を含有する如く純銅を稀硝酸に溶解し弗化アンモニウム (100 g/l) 5 cc を加え、100 cc スフラスコに希釈し振盪後、乾燥濾紙を用い濾過し、PL-50 V 光電管と 970 mμ フィルターの組合せにより光度測定し第4図の如く測定全領域 (10~60 mg/100 cc) にわたって直線性の検量線が得られた。

第4図 硝酸性溶液における銅量と吸光度との関係図

2. 転炉鍍の分析

試料 1 g を 300 cc コニカルビーカーに秤り取り、これに硝酸 (2+1) 30 cc と塩素酸カリウム約 4 g を加え、時計皿で覆い熱鉄板上で約 4 分間加熱分解し、含水珪酸が生じた時、弗化水素酸約 4 cc を添加しおな、引き続き 3 分間分解したのち、アンモニア水で過剰の弗化水素酸を中和後、更に硝酸で酸性にし第二鉄イオンを消色するため、弗化アンモニウム (100 g/l) 5 cc を加え 100 cc メスフラスコに移し標線迄希釈し振盪後乾燥濾紙を用いて、キューベットに直接濾過し光度測定した結果は第11表の如く炉前分析値を沃化カリウム法と比較し何れも公差範囲内にあるので斯法は迅速分析法として充分活用し得られると思われる。

V 総 括

転炉による酸素製錬法の研究に当り、処理原鉍から造鉍、造銅期各行程の鉍、鍍等を頻繁かつ迅速に銅定量の必要が生じたので、迅速定量法を検討し、炉前分析として、安価な試薬と簡単な操作で、しかも未熟練者でも出来る方法が望ましいため、光電比色法を適用し良好結果を得た。

光度測定には固体試料の溶解に時間を要するので検討の結果、

(イ) 転炉鉍 | 試料 1 g を塩素酸カリウム 4 g と硝酸 (1+1) (15 cc にて溶解。

(ロ) 転炉鍍 | 試料 1 g を塩素酸カリウム 4 g と硝酸 (2+1) 30 cc とで溶解、含水珪酸が生じたとき、

第11表 転炉鍍, 其の他の分析例

試料名称	本比色法による定量値(%)	沃化カリウム法による定量値(%)	差(%)
転炉鍍 A	2.00 1.92	1.99 1.99	+0.01 -0.07
" B	2.45 2.42	2.48 2.48	-0.03 -0.06
" C	2.83 2.85	2.82 2.82	+0.01 +0.03
" D	3.32 3.40	3.35 3.35	-0.03 +0.05
" E	4.32 4.30	4.23 4.23	+0.09 +0.07
" F	5.28 5.40	5.37 5.37	-0.09 +0.03
1号半流1回鍍	0.93	1.09	-0.16
1号造鍍期鍍	1.50	1.69	-0.19
2号半流1回鍍	2.22	2.30	-0.08
2号造鍍期鍍	2.95	3.05	-0.10

弗化水素酸 4 cc を加え分解。

以上の操作で行う事が分解時間も短くまた、最後の光度測定にも影響はなかった。

分析操作に使用される薬品および共存不純物の影響はなく、特に多量含有される鉄 (30~50%) の防害除去には弗化ナトリウム、弗化アンモニウムの添加による隠蔽作用は優秀である事を認めた。又予め各温度の検量線を数本作製しておきそれを用いる事は温度調節の時間が省け、分析時間を短縮した。炉前分析の結果は標準値に近く、その所要時間も次の如く炉前迅速分析法として充分役立つものと思される。

操 作	所 要 時 間	
	転 炉 鍍	転 炉 鍍
試料粉碎	1'	1' 30''
試料秤量	1'	1'
分解薬品添加	3' 10''	7'
中和酸性	—	30''
冷却	30''	1'
稀釈、攪拌、濾過	50''	1' 30''
測定結果報告	30''	30''
計	7'	13'

終りに御指導御鞭撻を賜った寺崎製錬所長と助手の労をとられた池田千治君に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 近藤太郎、水藤協, **231**, 19 (1954).
- 2) 石沢豊松: 慶応医, **21**, 7 (昭和16年).
- 3) L. A. Haddock, n Evers; *Analyst*, **57**, 495 (1932),
- 4) T. B. Crumpler: *Anal. Chem.*, **19**, 325 (1947).
- 5) Yoe: *Photometric Analysis*, Vol I.
- 6) 光電比色計による鉄鋼迅速比色分析法, 八幡製鉄所.
- 7) 飯島俊一郎, 高野恒雄: 日化, **72**, 1043 (1951).
- 8) 瀬川, 森本, 斎, 小南: 分析化学, **1**, 67 (1952).
- 9) 鶴本多門: 日本鉄業協会誌, **6**, 20 (1953).
- 10) 深見謙二: K. 130~B 4 鳥山試験所 (1952).
- 11) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of traces of Metals*, (1950).
- 12) G. H. Bendix, D. Graben Stetter: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 649 (1954).
- 13) Noel L. Allrott: *Colorimetric Analysis* (1951).

(三菱レーヨン株式会社本社* 東大工学部総合試験所) (昭和29年7月29日受理)

ポリメチルメタアクリレート中の B.P.O. の定量法(第2報)

紫 外 線 分 光 分 析 法

高 山 雄 二

Determination of Benzoyl Peroxide in Polymethyl Methacrylate. II. Ultraviolet Absorption Spectrometry

YUJI TAKAYAMA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, and Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)

Since the limit of determination by polarographic method is at around 0.1% and its procedure is complicated,¹⁾ improvements of this method are investigated. Ultraviolet absorption spectra of a mixture of benzoyl peroxide (B.P.O.), a monomer and a polymer in polymethyl methacrylate indicated that B.P.O. alone has a maximum absorption at 276 mμ. Accordingly, absorption curves of samples containing these three components are prepared and a satisfactory result is obtained. B.P.O. is decomposed partly or wholly by the heat-treatment, but the value obtained at 276 mμ showed no great change and this is convenient for estimation of B.P.O. present previous to the treatment. Possibilities for application of this ultraviolet absorption method to the other polymers and peroxides are discussed.

(Received July 26, 1954)

* 東京都中央区京橋