第3図 溶融電解酸化法におけるPr
分別部の濃縮度

電解酸化法と他の上述のような分別分離法との濃縮程度の比較を、試料中のPrの量が60~80モル%の時の沈澱物中のPrの量をモル%で表わして第3図に示す。

8. 結論

〔1〕溶融電解酸化法により、Ndを含むPrの分別部から一回の分別分離操作により、極めて簡単に一挙に相当高純度のPrの高級酸化物が得られ、しかもその純度は95%以上である。従って本法を二乃至三回程度繰り返す事により、沈澱生成酸化物の純度はPrの酸化物

として98%程度迄達し得る。

〔2〕同一の試料について、この方法は従来の分別分離法に比し濃縮係数最も大きく、またPr添加量の少い時程その濃縮効果が大い。

〔3〕この方法によれば簡単に純度の高いPrの高級酸化物を得るが、これに含まれている微量のNdは容易に除れない。故に本法により略々高純度としたものについて、最後の精製にはイオン交換樹脂法等によりNdを除去する事が最も合理的且得策である。

終りに臨み本実験の費用の一部は文部省科学研究費より支出したのでここに謝意を表する。

(昭和29年日本分析化学会第3年会講演)。

文 献

- 1) G. Beck: *Angew. Chem.*, **52**, 536 (1939).
- 2) J. K. Marsh: *J. Chem. Soc.*, **15**, (1946).
- 3) 三角: 日化., **75**, 202 (1954).
- 4) 三角: 日化., **75**, 1189 (1954).
- 5) T. Moeller, J. C. Brantley: *Anal. Chem.*, **22**, 433 (1950).
- 6) J. Rodden: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **26**, 557 (1941); **28**, 265 (1942).
- 7) L. Gordon, K. J. Shaver: *Anal. Chem.*, **25**, 784 (1953).
- 8) L. Gordon, R. A. Brandt, L. L. Quill, M. L. Salutsky: *Anal. Chem.*, **23**, 1811 (1951).

(名古屋大学工学部工業分析化学教室*)

(昭和30年5月6日受理)

イオン交換-中和滴定による硫化鉱中の全硫黄定量方法

平 野 四 蔵・黒 部 森 司

Determination of Total Sulfur in Pyrites by the Ion Exchange-Acidimetric Method

SHIZO HIRANO and MORIJI KUROBE

(Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University)

For rapid determination of total sulfur in pyrite, the sample mixed with sodium peroxide is fused, the product is extracted with water, made up to a known volume with water, a part of which is used for ion exchanging with H-type exchange resin for formation of sulfuric acid and this is titrated with a standard alkali, using a mixed indicator at pH 5.4. By use of this method, the total sulfur in pyrite is determined within 2 hours and the result showed good agreement with that of the total sulfur determined by fusion and gravimetric method.

(Received May 6, 1955)

硫化鉱中の全硫黄の定量には古くから重量法が採用されており、正確な方法ではあるが操作が煩雑でかつ所要時間が長いのが欠点である。硫酸の簡易迅速な定量方法として、ロジジン酸ナトリウムを指示薬として滴定する方法^{1,2)}, EDTA 標準液で滴定する方法^{3,4)}, 硫化鉱を酸素気流中で加熱燃焼して生成した亜硫酸ガスを過酸化水素水中に吸収させて硫酸にしたのちアルカリ標準液で滴定する方法⁵⁾ などいろいろ発表されて時間の短縮がはか

られている。近年イオン交換樹脂を使用する分析方法の研究が著しく発展し、これを硫化鉱中の硫黄定量に応用した研究が二、三発表された^{6,7,8)}。試料を酸で分解後、塩素型あるいは水素型イオン交換樹脂を使用する方法で燃焼容量法に比すると所要時間は多少長くなるが高価な装置を要しない迅速法である。

硫化鉱に過酸化ナトリウムを混じて溶融分解すると、鉄などは酸化物となり、全硫黄は硫酸ナトリウムになるのでこれを水で抽出し、上澄液を水素形イオン交換樹脂

* 名古屋市千種区不老町

柱を通してイオン交換すると過剰の水酸化ナトリウムは水になり、硫酸ナトリウムは硫酸になって流出する。

この硫酸をアルカリ標準液で滴定する方法を実験したところ所要時間は約2hrで好成績を得たので報告する。

1. 試薬および装置

過酸化ナトリウム：試薬1級品過酸化ナトリウムを使用した。水酸化ナトリウム標準液：N/10に調製し安息香酸を用いて標定を行った。混合指示薬：0.1%メチレンブルー溶液と0.1%メチルレッド溶液を1:1に混合したもので変色点はpH5.4である。

イオン交換樹脂および樹脂柱：陽イオン交換樹脂はアンバーライト IR-120 A.G. で約25mlを径1.8cm長さ18cmのガラス管に入れ上部に100mlの分液ロートを付して用いた。なお再生は塩酸(1:3)約100mlを用いて行った。

2. 試料

試料は峰の沢、諏訪切、永松、久根、松尾、不二越、各鉱山の硫化鉄鉱および鉱種不明の焼鉱でこれ等を鉄およびメノウ乳鉢を用い100メッシュの篩を通るように粉碎し空気浴中に入れ75°で乾燥しデシケーター中に保存して用いた。

3. 硫化鉱中の硫黄定量方法

種々予備実験を行った後操作条件を次の様に定めた。

試料0.5~0.7gを硫黄含有量に応じて秤取し、ニッケルあるいは磁器ルツボ(ウグスリをほどこさない、容量30ml)に移す。過酸化ナトリウム約5gを加え、混和したのちフタをしてパーナーで加熱する。初めは極めて静かに加熱し、注意して徐々に温度を上げる。溶融操作のとき燃料ガス中から硫黄が混入するおそれがあるから、アスベスト板(15cm×15cm)の中央にルツボの下部が約10mmはいる穴をあけ、これを三脚上に乗せ、穴にルツボの底部を入れて下部からパーナーで加熱するのがよい。激しい反応が終ったのち少し炎を大きくして、内容物が溶融している状態に約5分間保ち、磁器ルツボの場合には急冷しないように注意して加熱を止める。冷却後水約100mlを入れてある300mlビーカーにルツボを入れ加温して内容物を溶出し、ルツボおよびフタを水で洗浄して取り出し、溶液を約1分間静かに煮沸して過剰の過酸化ナトリウムを分解させる。溶液を冷却後沈澱とともに200mlメスフラスコに移し、流水で室温になる迄冷却したのち水で標線迄希釈しよく振りまぜる。

静置して沈澱を沈降させたのち上澄液を乾燥口紙でろ過し、ロ液を50mlピペットを用いて分取する。この硫酸ナトリウムを含む水酸化ナトリウム溶液を水素型イオン交換樹脂柱上の分液ロートに移し3~4ml/minの速さで流出させ、水約100mlで洗浄し、流出液を300ml三角フラスコに受ける。イオン交換によって水酸化ナトリウムは水になり、硫酸ナトリウムは硫酸になっている。

この溶液中に炭酸ガス不含の空気を約20min通じて溶液中の炭酸ガスを追い出したのち混合指示薬を用いてN/10水酸化ナトリウム標準液で滴定する。

$$\text{全硫黄(\%)} = \frac{N/10 \text{ NaOH 所要量(ml)} \times 0.1603}{\text{滴定に供した試料 (g)}}$$

なお試薬中にはしばしば微量の硫酸塩を含んでいるから同量の試薬を取り、同様に操作して空実験を行い滴定値を補正することが必要である。著者等が行った実験での空実験値は所要N/10水酸化ナトリウム標準液0.2ml程度であった。

4. 硫黄定量の操作について

上記の操作中鉄などの沈澱を乾燥口紙を用いてろ別する操作をはぶき、少量の沈澱を含んでいるままの上澄液をピペットで分取しイオン交換樹脂柱に通したが何等障害なく操作ができ、さらに時間の短縮が可能であった。

試料を溶融分解するときにニッケルルツボを使用すれば磁器ルツボのように破損する心配もなく、繰り返し使用することもでき、熱伝導度もよいので内容物も溶融しやすく便利であった。しかし溶融のときにニッケルがおかされるので溶融塊を水で溶出したときに沈澱の量が多く沈澱ろ別の時間が多少長くなるおそれがあり、磁器ルツボに比して高価であるのが欠点であった。著者等の経験ではアルミナ含量の多い、少し厚手の磁器ルツボを急冷急熱に注意して用いるのが比較的よいように思われた。磁器ルツボは溶融の都度次第に侵されるが通常1個のルツボを数回は使用することができた。

沈澱をろ別しないままイオン交換樹脂柱に通すと樹脂柱に沈澱が少量ずつたまるが塩酸で再生を行うときにはこれは大抵溶解除去されるので何等の支障もなかった。もし塩酸で溶出できない場合には樹脂をガラス管から取り出して傾瀉法によって洗浄を行った。

5. 本法による実際試料中の全硫黄定量結果

上記の方法によって硫化鉄鉱および焼鉱中の全硫黄を定量した結果は第1表に示すようであった。

なお比較に用いてある重量法的全硫黄(%)はJIS, M 8122 (1951) 鉱石中の硫黄の分析方法に従って行ったもので3回の平均値である。

第1表に示すように本法による全硫黄%は大体においてアルカリ溶融法による重量法の値に近い値を示した。

なおこの中和滴定法によれば硫化鉱中の硫黄を2時間、沈澱ろ別を行わない場合にはそれ以下の時間で、簡単な操作によって定量することができた。

6. 本法におよぼす妨害物質について

本法によるとき試料中にリン、ヒ素、クロム、等が存在するとこれらはイオン交換したときにそれぞれの酸を生じ、滴定のときにアルカリを消費して誤差を生ずるおそれがある。このような妨害元素の影響について2,3実験を行った結果は次のようであった。

アルミニウムはアルミン酸となるおそれがあるので酸化アルミニウムを採取して実験しイオン交換後の流出液について調査したがアルカリを消費しなかった。セレンおよびテルルは硫化鉱中には量的に微少であると考えられ、しかもセレンについては実験を行ってみたが、本法には影響をおよぼさないことがわかった。またケイ素は大部分イオン交換のときに樹脂層中に析出するが、一部ケイ酸となってイオン交換後の流出液中に混じても、pH5.4迄の適定ではアルカリを消費しないことを実験的に確めた。従って問題になるものはリン、ヒ素お

第 1 表 硫化鉄鉱中の全硫黄定量成績

試料	試料採取量 (g)	分取して滴定に使用した試料 (g)	N/10 NaOH 所要量 (ml)	S (mg)	S (%)	S 平均値 (%)	重量法による S (%)	
							酸分解法	アルカリ溶融法
峰の沢粉鉱	0.5288	0.1322	34.39	55.13	41.70	41.70	40.83	42.22
	0.4473	0.1118	29.27	46.92	41.97			
	0.6005	0.1501	38.79	62.19	41.43			
諏訪切鉱	0.5201	0.1300	39.40	63.17	48.59	48.60	48.26	48.60
	0.5305	0.1326	40.22	64.48	48.63			
	0.4994	0.1249	37.85	60.68	48.58			
永松鉱	0.5060	0.1265	36.70	58.84	46.51	46.68	46.72	46.41
	0.4907	0.1227	35.70	57.23	46.64			
	0.4723	0.1181	34.54	55.37	46.88			
久根粉鉱	0.5056	0.1264	34.45	55.23	43.69	43.57	42.37	43.63
	0.5323	0.1331	36.12	57.91	43.50			
	0.5089	0.1272	34.50	55.31	43.48			
松尾鉱	0.5123	0.1281	24.07	38.59	30.12	30.05	28.79	30.34
	0.5006	0.1252	23.41	37.53	29.98			
	0.5175	0.1294	24.25	38.88	30.05			
不二越鉱	0.6934	0.1734	32.31	51.80	29.87	29.88	29.73	29.77
	0.7080	0.1770	32.97	52.86	29.86			
	0.6878	0.1720	32.09	51.44	29.91			
鉱種不明焼鉱	0.7123	0.1784	11.51	18.45	10.34	10.20	—	10.42
	0.7137	0.1781	11.11	17.81	10.00			
	0.7365	0.1841	11.78	19.00	10.26			

よびクロムであるが、著者等が試料として用いた硫化鉄鉱のリン、ヒ素の含量は 0.03 % 以下でありクロムもまた痕跡程度であって定量結果は満足な値を得ることができた。試料中にリンおよびヒ素を含むときの分離定量法として次のような滴定を行ってみた。

すなわちこのような試料でイオン交換樹脂柱からの流出液中にリン酸、ヒ酸を含んでおるときには前記と同様に混合指示薬を用いて N/10 水酸化ナトリウムで滴定し試料中の全硫酸およびリン酸、ヒ酸の第 1 段階分離までの滴定を行い (第 1 滴定)、さらに同溶液にフェノールフタレイン溶液を加えて滴定を続け (第 2 滴定) リン酸、ヒ酸の第 2 段階分離まで中和した点、すなわち混合指示薬による緑色がフェノールフタレインの変色によって紫色に変わった点を終点とした。第 1 滴定から第 2 滴定を差引いた値が硫酸により消費された N/10 水酸化ナトリウムの量になるのでリン酸、ヒ酸存在下における硫酸の定量が可能なのである。しかしこの方法についての実験結果は N/10 水酸化ナトリウム所要量で 0.5 ml 高値を示しかつ実験の都度バラツキがあった。これはイオン交換後の流出液に可溶性ケイ酸の一部が溶出してくるためではないかと想像される。故にこの方法によってリン、ヒ素が存在する試料中の全硫黄を定量することについては、未だ研究せねばならぬ点が残されている。

なお、クロムも同様このような操作で妨害を除き得るわけであるがクロム含有量がやや多い場合にはクロム酸による着色のために指示薬の変色点を判定することが困難であった。

また試料中に難溶性硫酸塩を生成する金属、例えば、バリウム、および多量のカルシウム、鉛などを含む場合には過酸化ナトリウムに炭酸ナトリウムを混じた溶融合

剤で試料を分解してこれ等の金属を炭酸塩として沈澱させることが必要であった。しかし著者等が使用した試料中にはこれ等の含有量が少なかったので、特に炭酸ナトリウムを混合しなくても、溶融、抽出の操作中に少量生成する、炭酸塩がこの役をしているようであった。

試料分解に炭酸ナトリウムと過酸化ナトリウムの合剤を使用するとイオン交換のときに炭酸ガスを生ずるために支障をきたすがこの場合にはイオン交換柱に溶液を流入する前にバッチ法を行って大部分の炭酸ガスを除去すればよい。これに関しては別に⁹⁾に報告する。

7. 結 論

1. 硫化鉄鉱に過酸化ナトリウムを混じて溶融分解し、水で抽出後水素形イオン交換樹脂柱を通し、生成した硫酸をアルカリ標準液で滴定する全硫黄の迅速定量方法を研究した。
2. 所要時間約 2 hr で簡便に定量することができた。
3. リン、ヒ素、クロムを含む試料中の全硫黄定量に本法を応用することに関しては未だ研究の必要がある。

文 献

- 1) C. C. Miller: *J. Chem. Soc.*, 194, 401.
- 2) 向山: 工化, 55, 333 (1952).
- 3) 上野, 山口: 本誌, 3, 331 (1954).
- 4) J. R. Munger, R. W. Nippler, R. S. Ingols: *Anal. Chem.*, 22, 1455 (1950).
- 5) 関東地区分析分科会: 硫酸, 6, 436 (1953), 7, 1, 26, 345 (1954).
- 6) 舟阪, 河根, 板屋: 工化, 54, 743 (1951).
- 7) 舟阪, 河根, 奥田, 板屋: 硫酸, 7, 285 (1954).
- 8) B. A. Whiteker, E. H. Swift: *Anal. Chem.*, 26, 1602 (1954).
- 9) 平野, 黒部, 伊藤: 本誌, 4, 565 (1955).