陰イオン交換樹脂による鉍石中の亜鉛の定量

久田 正典, 柏川 嘉一*

強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-410 を用いて, 1 l 中に 100 g の塩化ナトリウムを含有する 0.12N 塩酸溶液の条件で亜鉛を吸着させ, 銅, 鉄, マンガンその他金属などを分離し, 1 l 中に 20 g の塩化アンモニウムを含有する 1N アンモニア溶液で溶離し, EDTA で亜鉛を定量した. カドミウムが共存すると亜鉛とともに吸着され, また溶離されるが, 50 mg までのカドミウムはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えることにより, EDTA で亜鉛の定量が可能である. 鉍石試料に応用し, 従来の黄血塩法と比較して分析精度, 正確度もよく, 操作も極めて簡単で, 良好なる結果を得た.

1 緒 言

黄血塩法 (JIS)¹⁾ による鉍石中の亜鉛の定量法は, 操作が複雑で大部分の妨害元素を分離する必要がある. よって操作が簡単で短時間に定量できる分析法が要求される. 最近 Kallmann, Steele および Chu²⁾ らは, 陰イオン交換樹脂, たとえば Dowex-1 を用いて, 1 l 中に 100 g の塩化ナトリウムを含有する 0.12N 塩酸溶液の最適条件で, 亜鉛, カドミウムを吸着させ, 銅, 鉄, マンガン, アルカリ土金属などより分離し, 亜鉛は 1 l 中に 20 g の塩化ナトリウムを含有する 2N 水酸化ナトリウム溶液で溶離し, カドミウムは最後に 1N 硝酸で溶離して, それぞれ黄血塩滴定, 電解法で定量している. また小玉, 蟹江ら³⁾ はアルミニウム合金中の亜鉛を Amberlite IRA-410 を用いて, 2N 塩酸酸性で亜鉛を吸着させ, アルミニウムその他金属より分離し, 0.1N 硝酸で溶離し, EDTA 滴定で亜鉛を定量している.

筆者らは陰イオン交換樹脂による分離法を鉍石中の亜鉛の定量に応用するため実験を行った. すなわち Amberlite IRA-410 を用いて 1 l 中に 100 g の塩化ナトリウムを含有する 0.12N 塩酸溶液で亜鉛を吸着させ, 他金属より分離し, 1 l 中に 20 g の塩化アンモニウムを含有する 1N アンモニア溶液で溶離し, EDTA 滴定⁴⁾ で亜鉛を定量し, 満足すべき結果を得たので報告する.

2 試薬および装置

2.1 試 薬

亜鉛標準溶液: メルク社粒状金属亜鉛 5 g を正確に秤量し, 稀塩酸 (1:1) 100 ml に溶解し, 正確に 1 l とにし, 1 ml 5 mg 亜鉛相当液をつくった.

* 三菱金属鉍業 (株) 明延鉍業所: 兵庫県朝来郡朝来町

0.12N 塩酸溶液: 1 l 中に 100 g の塩化ナトリウムを含有する 0.12N 塩酸溶液.

1N アンモニア溶液: 1 l 中に 20 g の塩化アンモニウムを含有する 1N アンモニア溶液.

EDTA 標準溶液: 特級 EDTA 28.5 g を純水に溶解し 1 l とする. 本標準溶液 1 ml は約 5 mg の亜鉛に相当する. 標準溶液の力価は純亜鉛で標定する.

EBT 指示薬液: 0.1 g の EBT 指示薬を無水エチルアルコール 25 ml に溶解する.

2.2 樹脂および装置

樹脂は Amberlite IRA-410 40~60 メッシュを用い, カラムは内径 1 インチのガラス円筒管に樹脂 15 g をつめ, 管の上部に分液漏斗を取りつけてつくった. 10% 水酸化ナトリウム 100 ml を 5 ml/min の流速で通し, 純水で洗浄後, 0.12N 塩酸溶液を十分流下させ, RCl 形の樹脂とした. 再生は使用後アンモニアを除くため純水で洗浄し, 0.12N 塩酸溶液を十分に流下させる. なお洗浄を簡単にするため底部にサイホンと上部に洗浄液の貯蔵タンクを考えている.

3 基礎実験

3.1 亜鉛の吸着および溶離実験

3.1.1 亜鉛の吸着 亜鉛は 2N から 0.12N の間の塩酸濃度で吸着性を有し^{2,5)}, かなりの塩化ナトリウムの存在は亜鉛の吸着を助けると報じられている²⁾. 本実験には 1 l 中に 100 g の塩化ナトリウムを含有する 0.12N 塩酸溶液 (以下簡単に 0.12N 塩酸溶液と記す) を用いることとした. 亜鉛 250 mg 相当量を取り蒸発乾固し, 0.12N 塩酸溶液 50 ml に溶解後カラムに移し, 3, 5, 8, 10 ml/min のごとく流速を変化させて吸着させ,

0.12N 塩酸溶液 300ml で洗浄し、流出液の毎 50ml ずつを取り亜鉛の漏洩を検したところ、いずれも亜鉛の漏洩を認めなかった。15g の樹脂で 250mg までの亜鉛が 3~10ml/min の流速で完全に吸着されることがわかった。流速は 5~6ml/min が適当と思われる。

3.1.2 亜鉛の溶離 樹脂に吸着している亜鉛の溶離には、水酸化ナトリウム、アンモニア⁶⁾、稀硝酸などが考えられる。しかしカドミウムが共存する場合には、その分離に水酸化ナトリウム溶液を用いるのが好結果をあたえ、さらに塩化ナトリウムを含有させると亜鉛の溶離を早めると報⁷⁾、その使用を推奨している。よってまず塩化ナトリウムを含有する水酸化ナトリウム溶液による溶離実験を行ってみた。亜鉛 250mg 相当量を樹脂に吸着させ、1l 中に塩化ナトリウム 20g を含有する 2N 水酸化ナトリウム溶液で 3ml/min の流速で溶離し、溶離液 50ml ずつを取り黄血塩で亜鉛で定量し溶出率を測定した。その結果は Table 1 に示す。

Table 1 からわかるように亜鉛 250mg を 100% 溶離するためには 400ml 以上の溶液を用いなければならないことがわかった。水酸化ナトリウム溶液では溶離時間が長く、また EDTA 滴定が不便であるので、つぎにアンモニアによる溶離実験を行ってみた。

亜鉛 250mg 相当量を吸着させ、1N アンモニア、2N アンモニアおよび 1l 中に 20g の塩化アンモニウムを含有する 1N アンモニア溶液で前記同様 3ml/min の流

速で亜鉛を溶離し、それぞれ溶離率を測定した。その結果は Table 2 に示す。

Table 2 からわかるようにアンモニアはいずれも 150ml 以下で完全に溶離されることがわかった。よって 1l 中に 20g の塩化アンモニウムを含有する 1N アンモニア溶液（以下簡単に 1N アンモニア溶液と記す）は pH が 10 位で EDTA 滴定が直接できるので、これを用いることとした。

なお 1N アンモニア溶液で流速を 5, 8, 10ml/min と変化させてその溶離率を測定したところ、いずれも 200ml 以下で完全に溶離されることがわかった。しかし流速が増すと次第に溶離率は悪くなるので、5~6ml/min が適当と思われる。アンモニアで満足せる結果を得たので硝酸による実験は行わなかった。

3.2 亜鉛の EDTA 滴定実験

3.2.1 1N アンモニア溶液の量の影響 1N アンモニア溶液による亜鉛の溶出液をそのまま EDTA で滴定するのであるが、この場合溶離に用いる 1N アンモニア溶液の量が滴定におよぼす影響を実験してみた。亜鉛 50mg 相当量を取り 0.12N 塩酸溶液 30ml を加え、つぎに 1N アンモニア溶液の量を種々変えて加え、液量を 250ml となし、EBT 指示薬を用いて EDTA で滴定したところ Table 3 に示すような結果が得られた。

Table 3 からわかるように 100ml までは明瞭なる終点を示したが、150ml 以上はやや不明瞭となり、250ml では不明瞭で滴定できなかった。なお 0.12N 塩酸溶液 30ml を加えたのは、溶離の際にすでにカラム中に残留したものが実際に溶離液中に入ってくる量に相当し、試験を実際条件に合わせるためである。

つぎに滴定温度を上げ、40~90°C の間に種々かえて実験してみたところ、50°C 以上においてはいずれも終点は明瞭となり、影響なく行えることがわかった。60°C の場合の一例を Table 4 に示す。

以上の結果より溶離には 200ml 程度を用い、温度は約 60°C で滴定するのがよい。

Table 1 2N NaOH 溶液による溶離

溶 離 液		亜 鉛 測定値 (mg)	累計亜鉛 測定値 (mg)	累計亜鉛 溶 離 率 (%)
Fraction(ml)	累計(ml)			
50	50	90.95	90.95	36.38
50	100	74.87	165.82	66.33
50	150	36.68	202.50	81.00
50	200	22.61	225.11	90.04
50	250	14.57	239.68	95.87
50	300	6.53	246.21	98.48
50	350	3.02	249.23	99.69
50	400	0.50	249.73	99.89
50	450	Trace	249.73	99.89

Table 2 NH₄OH による 溶 離

溶 離 液		1N NH ₄ OH		2N NH ₄ OH		1N NH ₄ OH 溶液	
Fraction (ml)	累 計 (ml)	亜鉛測定値 (mg)	累計溶離率 (%)	亜鉛測定値 (mg)	累計溶離率 (%)	亜鉛測定値 (mg)	累計溶離率 (%)
50	50	231.65	92.66	247.23	98.89	240.93	96.37
50	100	15.57	96.89	2.51	99.89	9.05	99.99
50	150	1.51	99.49	Trace	99.89	Trace	99.99
50	200	Trace	99.49				

Table 3 1N NH₄OH 溶液の量の影響

添加亜鉛 (mg)	1N NH ₄ OH 溶液添加量 (ml)	EDTA 滴定値 (ml)	備 考
50	50	10.25	終 点 明 瞭
50	100	10.35	"
50	150	10.45	終点やや不明瞭
50	200	10.70	"
50	250	不明	終 点 不 明 瞭

Table 4 1N NH₄OH 溶液の量の影響 (60°C)

添加亜鉛 (mg)	1N NH ₄ OH 溶液添加量(ml)	EDTA 滴定値 (ml)	備 考
50	50	10.20	終点明瞭
50	100	10.20	"
50	150	10.25	"
50	200	10.35	"
50	250	10.35	"

Table 5 亜鉛量と EDTA の関係

添加亜鉛 (A) (mg)	EDTA 滴定値 (B) (ml)	(B)/(A)
2	0.40	0.2000
5	1.00	0.2000
10	2.00	0.2000
20	3.95	0.1975
50	9.85	0.1970
100	19.75	0.1970
200	39.45	0.1972
300	59.20	0.1973
400	79.00	0.1975
500	98.65	0.1973

Table 6 銅, 鉄, マンガンの分離 (採取量 Cu, Fe, Mn 各 300 mg, Zn 200 mg)

流 出 液		銅		鉄		マンガン		溶出液中の Zn 測定値
Fraction (ml)	累 計 (ml)	Cu 測定値 (mg)	累計分離率 (%)	Fe 測定値 (mg)	累計分離率 (%)	Mn 測定値 (mg)	累計分離率 (%)	(mg)
100	100	243.5	81.17	239.5	79.83	244.7	81.57	199.50
100	200	54.0	99.17	44.1	94.53	52.6	99.10	
100	300	1.6	99.70	6.5	96.70	1.7	99.66	
100	400	0.4	99.83	3.6	97.90	0.7	99.90	
100	500	0.2	99.90	2.8	98.83	0.4	100.03	
100	600	Trace	99.90	1.9	99.46	Trace	100.03	
100	700			1.3	99.89			
100	800			0.5	100.07			

Table 7 アルミニウム, カルシウム, マグネシウムの分離 (採取量 Al, Ca, Mg 各 300mg, Zn 200 mg)

流 出 液		アルミニウム		カルシウム		マグネシウム		溶出液中の Zn 測定値
Fraction (ml)	累 計 (ml)	Al 測定値 (mg)	累計分離率 (%)	Ca 測定値 (mg)	累計分離率 (%)	Mg 測定値 (mg)	累計分離率 (%)	(mg)
100	100	292.38	97.46	290.7	96.90	289.0	96.33	199.72
100	200	8.12	100.17	8.9	99.87	9.9	99.63	
100	300	Trace	100.17	Trace	99.87	0.8	99.90	
100	400					Trace	99.90	

3・2・2 亜鉛量と EDTA の関係 亜鉛量と EDTA

標準溶液の滴定 ml 数との関係を, 3・2・1 の条件により実験した. その結果は Table 5 に示すごとくで, 亜鉛 500 mg まではほぼ直線的相関関係にあり, 多量の亜鉛も定量できることがわかった.

3・3 共存金属イオンの分離

3・3・1 銅, 鉄, マンガンの分離 塩酸酸性で陰イ

オン交換樹脂による分離の際, 注意すべき金属として銅, 鉄, マンガンなどが考えられる. よってこれらの金属の分離を実験した. 亜鉛 200 mg 相当量と銅, 鉄, マンガン各 300 mg 相当量を取り, 硫酸を加えて蒸発乾固し, 0.12N 塩酸溶液 50 ml に加温溶解してカラムに移し, 0.12N 塩酸溶液で洗浄し, その流出液 100 ml ずつを取り各金属を定量し分離率を測定した. また亜鉛は 1N アンモニア溶液で溶離し EDTA で定量した. その結果は Table 6 に示すごとくで, これらの金属を分離するには多量の流出洗浄液が必要である. また銅, 鉄は微量が長く尾を引いて流出されることを知った. 洗浄液を多量用いると時間を要し, できれば 300 ml までにとどめたい. しかしそうすると微量の銅, 鉄が亜鉛とともにアンモニアで溶離される. 微量の銅は EDTA 滴定において指示薬の変色を妨害するので, シアン化カリウムを加え, つぎにホルマリンを加えて滴定すれば, 銅の影響は防止できる. しかし, 銅の量が 50 mg までは 300 ml で滴定に支障なく分離できる. また鉄は水酸化鉄の沈澱と

なって混入されるが、過剰することにより分離できる。しかし微量ならば水酸化鉄共存のままで EDTA 滴定に影響しない。

3.3.2 アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの分離 アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの塩化物各 300 mg 相当量と亜鉛 200 mg 相当量を取り、蒸発乾固し、以下 3.3.1 と同様その分離率を測定した。その結果は Table 7 に示すごとくで、300 ml の流出洗浄で完全に分離できることがわかった。

3.3.3 鉛の分離 鉛が多量の際は、塩酸乾固、または硫酸乾固したのち 0.12N 塩酸溶液に溶解した場合、大部分の鉛は塩化鉛または硫酸鉛として沈澱し、過剰することにより大部分分離される。一部溶解した鉛は樹脂に吸着されるが、0.12N 塩酸溶液に溶解するので洗浄することによってかなり分離できるわけであるが、しかしその流出割合は非常に悪く、完全に分離するには多量の洗浄が必要である。したがって最初に硫酸鉛として分離後、母液を乾固して 0.12N 塩酸溶液に溶解し樹脂に通すことが必要である。鉛が微量の際は、硫酸鉛として分離せずとも流出洗浄だけで分離できる。

3.3.4 カドミウムの影響 カドミウムは亜鉛とともに吸着され、またアンモニアで溶離されるのでそのままでは EDTA を消費し結果は高くなる。滴定時にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えると、カドミウムはこれと反応して白色沈澱を生じ EDTA と反応しないので、亜鉛のみ定量できる。つぎにその実験を行った。その結果は Table 8 に示すとおりで、カドミウム共存の場合ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えることにより、亜鉛の EDTA 滴定が可能である。しかし 50 mg 以上のカドミウムは沈澱が多く滴定困難であった。

Table 8 EDTA 滴定のカドミウムの影響

添加 Zn(mg)	添加 Cd(mg)	カルバメート(g)	EDTA(ml)
50	0	0	10.40
50	5	0.1	10.45
50	10	0.1	10.45
50	20	0.2	10.40
50	50	0.5	10.35

3.3.5 その他の金属の分離 ビスマスは樹脂に定量的に吸着されるが、0.12N 塩酸溶液に溶解するので、洗浄することにより分離できる。しかし、多量の際は強塩酸溶液中よりあらかじめ硫化物として除去することが必要である。

ヒ素、アンチモン、錫は亜鉛と同程度吸着されるので

硫酸酸性で臭化水素酸で追出す必要がある。

ニッケル、コバルト、クロムおよびチタンは樹脂に吸着されないので分離できる。

酸性で不溶性化合物を形成する珪酸、タングステンは試料をカラムにとおす前に過剰除去する。

4 分析方法

上記基礎実験の結果以下の分析方法を案出した。

細粉試料 0.5~1 g (ただし、多量のカドミウムを含有する試料に対しては約 50 mg 以内になるように秤取する) をビーカーに秤取し、硝酸 (1:1) 20 ml を加え徐熱して分解する。はげしい反応が終れば、硫酸 (1:1) 約 10 ml を加え強熱して硫酸の白煙を発生させ、つぎに臭化水素酸 5~10 ml を加え、ふたたび加熱をつづけ硫酸の白煙を十分に発生させる。放冷後、水 30~50 ml を用いて加温し、静かに煮沸させ、可溶性塩を溶解させ、室温に冷却したのち過剰洗浄する。母液を加熱して蒸発乾固し、1 l 中に塩化ナトリウム 100 g を含有する 0.12N 塩酸溶液 50 ml を加え、少時間加温して可溶性塩を溶解させ、あらかじめ 0.12N 塩酸溶液をとおした Amberlite IRA-410 に 5~6 ml/min の流速でとおし、0.12N 塩酸溶液でビーカーを洗い、同じく樹脂を洗浄する。流出液が約 300 ml になれば、別のビーカーを受け、1 l 中に塩化アンモニウム 20 g を含有する 1N アンモニウム溶液 200 ml で 5~6 ml/min の流速で亜鉛を溶離させる。溶離液に 0.5 g のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えてカドミウムを沈澱させ (もしカドミウムを含有せぬ試料に対しては加える必要なし) 60~70°C に加温し EBT 指示薬 7~8 滴を加え、EDTA 標準溶液をもって赤色が最後一滴で青色になる点を終点とし亜鉛を定量する。なお、多量の銅を含有する試料では溶離液中に微量の銅が混入されるので、シアン化カリウムおよびホルマリンを加えて滴定する。また、溶離液中に多量の鉄が沈澱しておれば過剰洗浄し、微量のときはそのまま滴定する。

5 鉱石試料の定量結果

上記分析方法により鉱石中の亜鉛を定量し品位および分析精度を求め、従来の黄血塩法による品位と比較すると Table 9 のとおりで満足すべき結果を得た。分析所要時間は 4~5 時間で大部分はイオン交換に要する時間であって、操作はきわめて簡単である。

6 結 言

陰イオン交換樹脂を用いる鉱石中の亜鉛分析法は分析

Table 9 鋳石試料の定量結果

試料名	採取量 (g)	本 法 定 量 値			黄血塩法 定 量 値 (%)
		測定値(%)	平均値(%)	σ	
亜鉛精鉱	0.5	52.78	52.59	0.114	52.68
		52.53			
		52.66			
		52.55			
		52.46			
銅 精 鉱	0.2	15.19	15.24	0.128	15.19
		15.06			
		15.19			
		15.44			
		15.31			
鉛 精 鉱	0.5	16.20	16.26	0.037	16.35
		16.30			
		16.25			
		16.25			
		16.30			
亜鉛原鉱	1.0	4.61	4.65	0.037	4.80
		4.61			
		4.71			
		4.66			
		4.66			
亜鉛尾鉱	1.0	0.58	0.59	0.019	0.60
		0.58			
		0.56			
		0.61			
		0.61			

精度, 正確度もよく, 操作は非常に簡単な分析法である。カドミウムを含有する試料または多量のマンガンを含む試料に対しては, 従来は操作が複雑であったが, 本法を利用することによりきわめて簡単に分析できるようになった。また黄血塩法は外部指示薬を用いるため滴定に熟練を要したが, EDTA 滴定法を利用することにより簡単に滴定できるようになった。

文 献

- 1) JIS M 8124.
- 2) S. Kallman, C. G. Steele, N. Y. Chu: *Anal. Chem.*, **28**, 230 (1956).
- 3) 小玉数信, 蟹江照行: 本誌, **4**, 627 (1955).
- 4) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 155 (1955), (南江堂).
- 5) 本田雅健, 垣花秀武, 吉野諭吉: “イオン交換樹脂”, p. 360 (1955), (広川書店).
- 6) 吉野諭吉, 藤本昌利: “分析化学講座, 8d, イオン交換法”, p. 70 (1957), (共立出版).

☆

Determination of zinc in ore by the use of anion exchange resin. Masanori HISADA and Kaichi KASHIKAWA (Akenobe Mine, Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.)

In order to simplify and speed up the determination of zinc in ore, the authors have developed method which involves the use of an anion exchanger (Amberlite IRA-410) for the separation of zinc from other elements, and the use of EDTA in the succeeding titration. A very good adsorption of zinc is obtained in 0.12N HCl containing 100 g of NaCl per liter. In order to elute the zinc quantitatively, a solution of 1N NH_4OH containing 20 g of NH_4Cl per liter is passed through the column of resin. Metals often associated with Zn in ore, such as Fe, Cu, Mn, Al, and alkaline earths, are not adsorbed on the resin in the HCl-NaCl medium. Although Pb is adsorbed on the resin, can be removed by the usual method. Less than 50 mg of Cd does not interfere with the titration if a small amount of sodium diethyl-dithiocarbamate is added. In general, the ores can be analysed by this method with reliable results (see Table 9). The time required for the analysis is about 4~5 hours. (Received May 19, 1958)

交流ポーラログラフ法による粗銅中ニッケルの分析

斎 加実彦, 鈴木 福之輔, 佐藤 文雄*

自動平衡型交流ポーラログラフ装置を利用し, 既報告の粗銅中鉛の定量の際ニッケルをも同時に定量することを試み, 基礎液の組成, 銅の濃度, 電解液温度, 重畳電圧, 電極間距離, 他元素の影響その他二, 三の条件につき検討した。その結果, 1M KCN-1.5M NaOH-4% Na_2SO_3 液で銅共存のまま鉛定量の場合とはほぼ同一条件で, ニッケルを定量し得ることを確めた。ただし, このさい鉛の一定量をあらかじめ加え, 試料中の鉛含有量の変動による誤差をふせいだ。実験中直流ポーラログラフ法と諸条件につき比較し, 交流法は波形上直流法に優ることを認めた。

本法による粗銅の分析値は従来法の分析値とはほぼ一致した。

* 三菱金属鉱業株式会社大阪製錬所: 大阪市北区新川崎町