で変異系数で 2.2~7.9% である。所要時間は 1 試料につき 40~50 min で、分析費用としては白金回収率 95% とすると鉄-スズ浴法の約 60% 程度である。

最後に本実験に関して終始御指導助言を仰いだ当社常務取締役三井三郎博士に本報告をもって感謝の意を表する。

(昭和34年9月, 日本分析化学会第8年会において発表)

文 献

- 1) D. I. Walter : *Anal. Chem.*, **22**, 297 (1950).
- 2) R. S. McDonald, J. E. Fagel, E. W. Balies : *ibid.*, **27**, 1632 (1955).
- 3) W. H. Smith : *ibid.*, **27**, 1636 (1955).
- 4) 野田忠男, 原口 誠 : 神戸製鋼所研報, 第 895 号 (1955).
- 5) W. S. Horton, J. Brady : *Anal. Chem.*, **25**, 1891 (1953).
- 6) W. G. Guldner, A. L. Beach : *ibid.*, **22**, 366 (1950).
- 7) J. K. Stanley, J. v. Hoene, G. Wiener : *ibid.*, **23**, 377 (1951).
- 8) 的場幸雄, 万谷志郎 : 本誌, **5**, 171 (1956).
- 9) 足立正雄 : 同上, **6**, 63 (1957).
- 10) W. G. Smiley : *Anal. Chem.*, **27**, 1098 (1955).
- 11) J. N. Gregory, D. Mapper : *Analyst*, **80**, 230 (1955).
- 12) W. M. Albrecht, M. W. Mallett : *Anal. Chem.*, **26**, 401 (1954).
- 13) G. Derge : *J. Metals*, **1**, No. 1031 (1949).
- 14) 小田仲彬, 片山 上, 遠藤主計 : 金属誌, **22**, 8, 408 (1958).
- 15) S. J. Bennett, L. C. Covington : *Anal. Chem.*, **30**, 363 (1958).
- 16) W. R. Hansen, M. W. Mallett, M. J. Trzechak : *ibid.*, **31**, 1237 (1959).
- 17) V. A. Fassel, W. A. Cordon : *Anal. Chem.*, **30**, 179 (1958).
- 18) D. H. Wilkens, J. F. Fleischer : *Anal. Chim. Acta*, **15**, 334 (1956).
- 19) B. Mesick, R. Thielmann, S. Vigo : *J. Metals*, **1**, 175 (1957).
- 20) Metallurgical Advisory Committee on Titanium : Minutes of Fourth Meeting of Panel on Methods of Analysis, May (1956), Private Communication.
- 21) Rem-Cru Titanium, Inc. : Quality Control Standards, RCA # 57-P 10, 1957; Private Communication (1958).
- 22) 日本化学会編 : 化学便覧, (1958), (丸善).
- 23) 嶋崎亀治, 進藤 進, 細田 薫 : 本誌, **9**, 489 (1960).

☆

Determination of oxygen in titanium by vacuum fusion analysis with platinum bath technique.
Kameji SHIMASAKI, Susumu SHINDO and Kaoru HOSODA (Osaka Titanium Co., Ltd.)

In the vacuum fusion analysis for the determination of oxygen in refractory metals such as titanium and zirconium, the characteristics of the bath to be used has an immediate influence on accuracy, precision of the analysis and required time for it.

In this report, a result of investigation on a vacuum fusion analysis of titanium using platinum bath is given. 25~50g of platinum and 1~2g of tin are melted in a graphite crucible. Using this bath, keeping gas extraction temperature at 1900~1950°C, vacuum fusion analysis of titanium can be done continuously for 12~27 samples. Time required is as short as 40~50 minutes per one sample, and reproducibility is 2.2~7.9% as standard deviation. Speciality of the presented method is to be able to analyze a large number of sample by one set of vacuum furnace at 40~60% cost of iron-tin bath method which has been previously reported by the authors. In addition, even if the operation is stopped during the analysis and the bath is cooled down, the analysis can be reopened with same precision as before by reheating of the bath and simple degassing.

The greatest difficulty for applying the method to routine analysis is the expensiveness of platinum. However, an increase of running cost is rather small, since 95~97% of the platinum can be usually recovered.

(Received Nov. 30, 1959)

EDTA による鉍石中の亜鉛の定量法

平塚 亘, 柏川 嘉一*

鉍石中の亜鉛の定量法として、チオ硫酸ナトリウムで銅を隠蔽し、X. O. (キシレノール・オレンジ) を指示薬として EDTA により滴定する方法を試み、滴定条件、共存元素の影響および分離を検討し定量法を確立した。まず鉛は硫酸で、鉄、アルミニウム、マンガンおよびビスマスは塩化アンモニウム、アンモニア水、過硫酸アンモニウムで分離し、銅はチオ硫酸ナトリウムで隠蔽して滴定した。アンチモン、ヒ素、カルシウム、マグネシウムは共存しても影響ないことを認めた。滴定は常温ででき、終点の変色は明瞭であり、操作も簡単である。この方法を鉍石試料に適用した結果、分析精度、正確度とも良好で、所要時間は黄血塩法の約 2/3 である。もしカドミウムを含有する場合は硫化水素で分離する必要がある。

* 三菱金属鉍業(株)明延鉍業所: 兵庫県朝来郡朝来町

1 緒 言

鉱石中の亜鉛の定量法として従来採用されている黄血塩法 (JIS¹⁾) は操作が複雑であり、外部指示薬を用いるため滴定に熟練を要し、また低品位試料に対しては困難を感じていた。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。筆者らは EDTA によるキレート滴定法が迅速性と精度が優れている点より、この方法を鉱石中の亜鉛定量法に適用するため試験をおこなった。亜鉛を酸性で EDTA により滴定するには指示薬として、PAN²⁾、Cu-PAN³⁾ X. O.⁴⁾ 指示薬が考えられるが、X. O. 指示薬はこれらの指示薬中もっとも終点の変色が鋭敏であり、また常温で滴定できる特色を持っている。Cheng²⁾ は銅合金の分析において、チオ硫酸ナトリウムを用いて銅を隠蔽し、PAN 指示薬により EDTA で亜鉛を滴定している。この隠蔽法を鉱石中の亜鉛定量法に応用し、X. O. 指示薬を用いる EDTA キレート滴定法を実験し、満足すべき結果を得たので報告する。

2 試 薬

(1) 亜鉛標準溶液：純金属亜鉛 2.5 g を希塩酸 (1:1) に溶解し、大部分の塩酸を蒸発したのち 500 ml に希釈し、1 ml 中 5 mg 亜鉛相当液をつくった。

(2) EDTA 標準溶液：特級エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 (二水塩) 28.48 g を純水に溶解し 1 l とした。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 4.3 に述べる方法にしたがい純亜鉛で標定する。

(3) ドータイト X. O. (キシレノール・オレンジ) 指示薬：ドータイト X. O. 指示薬 0.1 g を希アルコール (約 50%) 100 ml に溶解した。この溶液は安定で長期の保存にたえる。

(4) 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液：酢酸アンモニウム 250 g を純水に溶解して 1 l とし、これに氷酢酸 25 ml を加えてつくった。

(5) チオ硫酸ナトリウム溶液：10% 溶液を用いた。

(6) フッ化アンモニウム溶液：5% 溶液を用いた。

3 基礎実験

3.1 亜鉛と X. O. 指示薬の呈色および pH 値

X. O. 指示薬は pH 5.6 以下で黄色でアルカリ側では暗赤紫色となる。亜鉛に対しては pH 4 以上においてピンク色に呈色する。亜鉛滴定に際しては pH 5 付近がもっともよいので酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 約 5) を用いることとした。終点の変色はピンク→黄色

である。

3.2 チオ硫酸ナトリウムによる銅の隠蔽および量の影響

弱酸性の銅溶液にチオ硫酸ナトリウム溶液を加えるとまず第二銅イオンを還元し、さらに第一銅イオンと反応して EDTA および指示薬より強い錯塩をつくる。したがって銅、亜鉛共存液にチオ硫酸ナトリウム溶液を加えると銅は隠蔽され、亜鉛のみ EDTA により滴定される。銅を完全に隠蔽するには銅の青色 (緩衝液を加えると青色となる) が消えて無色になるまで加える。

つぎにチオ硫酸ナトリウム溶液の量の影響について実験した。亜鉛、銅それぞれ 50 mg 相当量を取り、緩衝液 10 ml を加え、つぎにチオ硫酸ナトリウム溶液 2~50 ml と変化して加え約 250 ml に希釈し、X. O. 指示薬を用いて EDTA 標準溶液で滴定した。その結果は 50 mg の銅に対してチオ硫酸ナトリウム溶液 5 ml 強で十分に隠蔽されることがわかった。また 40 ml まで過剰でも亜鉛の滴定に影響ないことを認めた。

つぎに銅の量を変化してその影響を実験した。その結果亜鉛 50 mg に対して銅が 300 mg 共存する場合でも、チオ硫酸ナトリウムを十分に (50 ml) 加えれば影響ないことを認めた。また亜鉛、銅をそれぞれ 2~200 mg の間において種々の割合に混合した場合でも、チオ硫酸ナトリウムを十分に加えれば影響ないことを認めた。

3.3 滴定温度の影響

X. O. 指示薬は常温で滴定できるが、一応滴定温度の影響を実験したところ温度による影響はないことがわかった。しかし 70°C 以上になると、銅はチオ硫酸ナトリウムにより硫化物となって沈殿し滴定できなくなるので、必ず常温で滴定することが必要である。

3.4 塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムの影響

塩化アンモニウム、硫酸アンモニウムは実際の分析操作において添加または生成されるので、その共存の影響を実験したところ、塩化アンモニウムについては滴定液 250 ml に対し 30 g まで影響なく、それ以上になると終点がやや不明瞭になることがわかった。また硫酸アンモニウムについては滴定液 250 ml に対し 40 g まで影響ないことがわかった。

3.5 鉄、アルミニウム、マンガンの影響

鉄、アルミニウム、マンガンは EDTA と反応するので分離しなければならない。鉄、アルミニウムは塩化ア

ンモニウム, アンモニア水による再沈殿操作により分離することとした. しかしアルミニウムはアンモニア水の過剰にわずかに溶解するので, 微量被滴定液中に共存される. アルミニウムは指示薬との反応が徐々に進むので, 指示薬を添加後ただちに滴定すれば事実上妨害しないわけであるが, 一応フッ化アンモニウムを加えて隠蔽することとし, その共存の影響を実験した. 亜鉛, 銅, アルミニウムを一定量ずつとり, 緩衝液 10ml, チオ硫酸ナトリウム溶液 10ml, フッ化アンモニウム溶液 5ml 加え約 250ml に希釈して滴定した. その結果は Table I に示すごとくアルミニウム 30mg まで共存してもフッ化アンモニウムにより隠蔽される. なおアンモニアの過剰に溶解するアルミニウムの量は微量であるので, フッ化アンモニウム溶液 5ml 加えれば十分影響なく滴定できることがわかった.

Table I アルミニウム共存の影響

亜鉛添加量 (mg)	銅添加量 (mg)	アルミニウム 添加量 (mg)	5% NH ₄ F (ml)	EDTA 滴定値 (ml)
50	0	0	0	10.00
50	50	5	5	9.95
50	50	10	5	9.95
50	50	15	5	10.00
50	50	20	5	10.05
50	50	30	5	10.00
50	50	40	5	10.10†
50	50	50	5	10.20†

† 終点明瞭なるもしばらくすると復色した.

つぎにマンガンは塩化アンモニウム, アンモニア水および過硫酸アンモニウムを加えて鉄, アルミニウムとともに沈殿させ分離することとし, その分離実験をおこなった. なお過剰の過硫酸アンモニウムは指示薬を分解するので滴定前に煮沸して完全に分解した. マンガンを 10~100mg と変化して加え塩化アンモニウム, アンモニア水を加えたのち過硫酸アンモニウムを 0.5~1g 加え再沈殿操作により分離し, 溶液は煮沸して過硫酸アンモニウムを分解し, つぎに塩酸 (1:1) で中和し, 以下同様にして滴定した. その結果は過硫酸アンモニウムによりマンガン 100mg まで完全に分離されることがわかった.

3.6 鉛の影響

鉛は EDTA と反応するので, 滴定液中に共存すれば結果を高くし, したがってその共存は許されない. 塩化アンモニウム, アンモニア水で鉄, アルミニウム分離の際水酸化鉛として共沈するはずであるが, 実験の結果は必ずしも完全には分離されないことがわかったので, 初

めに硫酸鉛として分離することとした.

3.7 カルシウム, マグネシウムの影響

カルシウム, マグネシウムは酸性で EDTA と反応しないので共存しても影響ないわけであるが, 一応その影響を実験した. 亜鉛, 銅, カルシウム, マグネシウムをそれぞれ一定量ずつとり, 塩化アンモニウム 10g, 緩衝液 10ml, チオ硫酸ナトリウム溶液 10ml, フッ化アンモニウム溶液 5ml を加え以下同様にして滴定した. その結果はカルシウム, マグネシウム 200mg まで共存しても影響ないことがわかった. なおカルシウムの場合フッ化カルシウムの沈殿が生じたが滴定には影響なかった.

3.8 ヒ素, アンチモン, ビスマスの影響

ヒ素, アンチモンは EDTA と反応しないので共存しても影響ないわけであるが一応共存させその影響を実験した. その結果はヒ素は 300mg まで影響なく, アンチモンは Table II に示すごとく結果はわずかに低くなったが, これは滴定の際加水分解して沈殿を生じたためと考えられる. またビスマスは EDTA と反応するが, これはアンモニア水により水酸化ビスマスとして鉄などとともに分離される. 一応アンモニア水による分離実験をおこなった. その結果は 300mg まで完全に分離され影響ないことがわかった.

Table II アンチモン共存の影響

亜鉛添加量 (mg)	銅添加量 (mg)	アンチモン添加量 (mg)	EDTA 滴定値 (ml)
50	0	0	10.00
50	50	50	9.80
50	50	100	9.90
50	50	200	9.80

3.9 カドミウム, ニッケル, コバルトの影響

カドミウム, ニッケル, コバルトはいずれも酸性で EDTA と反応するのでその共存は許されない. しかしこれらの金属は一般鉱石試料にはほとんど含有されず, またたとえ微量含有されてもその影響は誤差範囲内で無視してもさしつかえないものと考ええる. しかし通常亜鉛精鉱のような試料には若干のカドミウムが含有されるので, JIS に準じて硫化水素により分離し滴定する必要がある. この場合銅も同時に分離されるのでチオ硫酸ナトリウム溶液は加える必要はない. またニッケル, コバルトを含有する場合は適当な方法により分離し滴定する. なおカドミウム共存する場合の影響につき実験したとこ

ろ、Table III に示すごとく影響することがはっきりした。しかし Table III からわかるように、カドミウムが亜鉛測定値におよぼす影響はカドミウム含有量の約 1/2 である。したがってカドミウムが微量含有される場合の影響は誤差程度であるので無視してもさしつかえないものと考えられる。

Table III カドミウム共存の影響

亜鉛添加量 (mg)	銅添加量 (mg)	カドミウム添加量 (mg)	EDTA 滴定値 (ml)	亜鉛測定値 (mg)
50	0	0	10.00	50.00
50	50	2	10.20	51.00
50	50	4	10.40	52.00
50	50	6	10.65	53.25
50	50	8	10.85	54.25
50	50	10	11.10	55.50

3-10 亜鉛量と EDTA の比例性の検討

亜鉛量と EDTA 標準溶液の滴定 ml 数との比例性の関係を実験した。その結果は 300 mg ではわずかに低い結果を示したが、200 mg までよく比例していることがわかったので、できれば滴定は 200 mg 以下でおこなうのがよい。

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。

4-1 カドミウムを含有しない試料の分析方法

細粉試料 0.5~1 g (高品位鉱の場合はなるべく亜鉛として 200 mg 以下になるよう試料の採取量をきめる) をビーカーにはかりとり、硫酸 (1:1) 10~15 ml と硝酸 (比重約 1.40) 15~20 ml を加え徐熱して分解し、強熱して硫酸の白煙を十分に発生させる。放冷後純水 30~50 ml を加え加温して可溶性塩を溶解したのち、室温に冷却し硫酸鉛をこしわけ冷水を用いて洗浄する。ロ液に塩化アンモニウム約 10 g を加え、つぎにアンモニア水 (比重約 0.90) を加えて鉄などを沈殿させ、さらに過硫酸アンモニウム 0.5~1 g を加え加熱し、しばらく煮沸したのちこしわけ温湯を用いて洗浄しロ液および洗液はこれを主液として保存する。沈殿はもとのビーカーに洗い落とし、塩酸 (比重約 1.19) 約 5 ml を加えて溶解し、これに塩化アンモニウム約 5 g を加えたのち前と同様にアンモニア水および過硫酸アンモニウムなどを用いて鉄などの沈殿操作をくりかえし、もとのロ紙を用いてこしわけ洗浄後ロ液および洗液は主液に合する。この液は加熱し過硫酸アンモニウムを分解し、過剰のアンモニアを蒸発して約 200 ml となし、リトマス試験紙を用いて (ただ

し銅が在存するときは液の藍青色が消えるかあるいは淡青色に変ずるまで) 塩酸 (1:1) にて中和し、さらに 1~2 滴過剰に滴加し放冷する。この液に酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液 10 ml を加えて pH を約 5 とし、つぎに 10% チオ硫酸ナトリウム溶液を銅の青色が消え無色になるまで加え、さらに過剰に約 5 ml 加える。つぎに 5% フッ化アンモニウム溶液 5 ml を加えて約 250 ml に希釈し、ドータイト X.O. 指示薬 0.3~0.5 ml を加え、EDTA 標準溶液を用いてピンク色が最後の一滴で完全に黄色になる点を終点とし亜鉛の含有率を算出する。

4-2 カドミウムを含有する試料の分析方法

細粉試料 0.5~1 g を 4-1 に準じて処理し硫酸鉛をこしわけ洗浄する。ロ液は硫酸 3~3.5, 水 100 の容量比とし、これを加熱して 80~90°C の温度に保ちながら 20~30 分間硫化水素ガスを通じ、しばらく静置したのちこしわけ硫化水素ガスを飽和した硫酸溶液 (1:50) を用いて洗浄する。ロ液は蒸発して約 50 ml とし、過酸化水素水 (約 3%) を加え、加温して鉄を酸化し、以下 4-1 に準じて塩化アンモニウム、アンモニア水および過硫酸アンモニウムなどを加えて鉄などをこしわけ以下同様にしてチオ硫酸ナトリウム溶液は用いず亜鉛を滴定する。

4-3 力価の標定方法

純亜鉛 0.1 g をビーカーにはかりとり塩酸 (比重約 1.19) 約 10 ml を加えて溶解し軽く蒸発乾固する。これに純水を加えて加温し完全に溶解したのち、塩化アンモニウム 10 g, 緩衝液 10 ml, チオ硫酸ナトリウム溶液 10 ml, フッ化アンモニウム溶液 5 ml を加え約 250 ml に希釈し、X.O. 指示薬を用いて EDTA 標準溶液で滴定し 1 ml の亜鉛相当量を求める。

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、黄血塩法 (JIS 法) による品位と比較すると Table IV に示すごとく満足すべき結果を得た。

6 結 言

カドミウム、ニッケル、コバルトを含有しない一般鉱石中の亜鉛の定量法として、チオ硫酸ナトリウムで銅を隠蔽し、X.O. 指示薬を用いる EDTA 滴定法により、分析精度、正確度のよい定量法を確立した。操作は銅を分離する必要がないので簡単であり、また滴定は黄血塩法のような熟練は必要とせず、終点の変色はきわめて明

Table IV 鉍石試料の定量結果

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	
亜鉛精鉍	0.2	$\left\{ \begin{array}{l} 54.88 \\ 54.88 \\ 54.75 \\ 54.75 \end{array} \right.$	54.83	0.063	54.79
銅精鉍	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 12.30 \\ 12.25 \\ 12.30 \\ 12.20 \\ 12.20 \end{array} \right.$	12.25	0.044	12.24
鉛精鉍	0.5	$\left\{ \begin{array}{l} 13.45 \\ 13.50 \\ 13.45 \\ 13.45 \\ 13.55 \end{array} \right.$	13.48	0.040	13.42
亜鉛原鉍	1.0	$\left\{ \begin{array}{l} 4.93 \\ 4.95 \\ 4.90 \\ 4.88 \\ 4.95 \end{array} \right.$	4.92	0.028	4.92
銅原鉍	1.0	$\left\{ \begin{array}{l} 2.15 \\ 2.13 \\ 2.15 \\ 2.15 \\ 2.13 \end{array} \right.$	2.14	0.010	2.17
銅尾鉍	1.0	$\left\{ \begin{array}{l} 0.18 \\ 0.18 \\ 0.20 \\ 0.20 \\ 0.19 \end{array} \right.$	0.19	0.017	0.17

瞭かつ鋭敏であり, 常温で滴定できる. 微量の亜鉛も十分高い精度で定量できる. 分析所要時間は黄血塩法の約 2/3 である. カドミウムを含有する試料では硫化水素で分離するので操作は黄血塩法と変らないが, 滴定はきわめて簡単にできるようになった.

文 献

- 1) JIS M 8124.
- 2) K. L. Cheng: *Anal. Chem.*, 30, 243 (1958).
- 3) 上野景平: “最新の分析化学”, 9, 89 (1958).
- 4) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 244 (南江堂).

☆

Determination of zinc in ore by EDTA titration.
Wataru HIRATSUKA and Kaichi KASHIKAWA (Akenobe Mine, Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd.)

An investigation was made to develop a simple, rapid and accurate determination of zinc in ore by use of EDTA titration with X. O. (xylenol orange) as an indicator. In the method, copper was masked by the addition of thiosulphate without separation. Lead was separated by precipitation with sulphuric acid. Iron, aluminium, manganese and bismuth were precipitated by ammonia, ammonium chloride and ammonium persulphate. Cadmium, if present, had to be separated by hydrogen sulphide. Calcium, magnesium, arsenic and antimony did not interfere. The solution containing zinc was adjusted to pH about 5 using a buffer solution and titrated by EDTA at room temperature. The end point was a sharp change of the coloration from pink to pure yellow. The determination of zinc in various ores by the method gave satisfactory results both in accuracy and precision.

The time required for the analysis was about 4 hours, so that this method was considered to be well suited for routine works.

(Received Dec. 21, 1959)

ジルコニウム-マグネシウム塩分離による ジルコニウム* の EDTA 定量

遠藤 芳秀, 高木 一**

Zr の新しい定量法として, Zr-Mg 塩分離による Zr の EDTA 定量法について研究した. すなわち, Zr^{4+} および共存元素を EDTA でマスクし, H_2O_2 および Mg^{2+} を加え, pH 8.8 で室温で Zr-Mg を沈殿分離する. 分離後, この沈殿を灼熱し硫酸水素カリウムで融解し, 希硫酸に抽出し, 過剰の既知量の EDTA および酢酸アンモニウムを加え pH 5~6 で加熱錯化後, pH 3 で PAN を指示薬として Cu^{2+} で逆滴定し, Zr を定量する.

この分離法で共存する Fe^{3+} は EDTA で, Ti^{4+} は H_2O_2 でマスクされそれぞれ影響はないが, Al^{3+} および希土類は, Zr-Mg 塩とともに沈殿するからなんらかの分離操作が必要である. また Zr^{4+} の EDTA 滴定では酢酸アンモニウムを共存させれば過剰の SO_4^{2-} の影響はなく定量は可能であった.

* ここでいうジルコニウムとはハフニウムも含む.

** 川崎製鉄株式会社荏合工場: 神戸市荏合区脇浜町 3 丁目