イオン交換樹脂および容量法による センアエン鉱の迅速分析法**

Rapid Analysis of Sphalerite by Use of
Ion Exchange Resin and Volumetric Method.

佐 藤 満 雄* (Mitsuo Sato)

(I) ま え が き

ケイ酸塩分析にくらべて、硫化鉱物の分析体系が十分確立されていないため、その分析は困難をまぬがれないのが実状である。筆者はセンアエン鉱の鉱物化学的研究の一つとして、本鉱物の迅速分析法を研究し、その体系をまとめあげることに成功したので、ここに紹介する。

センアエン鉱の分析法はすでに木村健二郎¹⁾、岩崎岩次²⁾により詳説されているところであるが、試料が最少 2.5 g は必要であることと、分析操作に比較的熟練を要することなどの欠点がある。筆者はこれらの欠点をなくすために、成分元素の分離にイオン交換樹脂を用い、定量はすべて容量法、とくに部分的に EDTA 法をとり入れてみた。

(II) センアエン鉱の化学成分³⁾⁴⁾⁵⁾

センアエン鉱の主成分は ZnS であるが、Fe, Cd, Mn が Zn 原子を一部置換して入ってくる。又センアエン鉱と共生する鉱物には、オウドウ鉱、ハウエン鉱などがあり、前者はセンアエン鉱と離溶共生の関係をつくるが、後者にはその関係がないと考えられているので、試料のえらび方により、ハウエン鉱の混入はふせげる。本分析では分析試料が 0.1 g であるので双眼顕微鏡下で不純物の附着していない小単結晶のみを容易にえらびだすことが出来る。したがって本分析で対象にした化学成分は Zn, Fe, Cd, Mn, Cu および S の 6 成分である。

(III) 器具および試薬⁶⁾⁷⁾

一般的な器具および試薬は省き、本法にのみ必要なものを列記する。

* 東京教育大学理学部地質学鉱物学教室

** 1959年6月日本鉱物学会にて発表

a) 器具：イオン交換カラム 2 本（第 1 図）

第 1 図 イオン交換
カラム

b) 試 薬

イ) EDTA 標準液

エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 塩 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.723 g を蒸留水にとかして 1 l とする。これは約 0.01M 溶液に相当するが、正確な力価決定には純金属亜鉛を塩酸にとかした亜鉛標準溶液を用いる。本溶液は主として、Zn および Fe の定量に用いるが、Cd の定量には 0.001M 溶液を用いる。

ロ) NaOH 標準液

水酸化ナトリウム 4 g を、あらかじめ煮沸した蒸留水にとかし 1 l とする。栓をして数日放置後、上澄液を手早く滴定壺に入れる。空気中の炭酸ガスが浸入しないように十分注意を要する。約 0.1 規定溶液、力価

決定には重フタル酸カリ標準溶液で使用时毎に滴定する。本溶液は S の定量に用いる。

ハ) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 標準溶液

結晶チオ硫酸ナトリウム 1.959 g を蒸留水にとかして全量を 1 l とする。約 10 日間暗所に放置後使用する。本溶液は銅の定量に用い、溶液 1cc は約 0.0005 g (0.5mg) の Cu に相当する。力価決定には硫酸銅標準溶液を用いる。

ニ) 緩衝溶液 (pH=10)

NH_4Cl 35 g を 150ml の蒸留水にとかし、これに conc NH_4OH (s.g. 0.90) 285ml を加えて濾過する、濾液に水を加えて全体を 500ml とする。

ホ) 指示薬

○エリオクロームブラック T (略称 B. T) B. T 0.5 g, 塩酸ヒドロキシルアミン 4.5 g, 無水アルコールを加え 100cc にする。日光の直射をさけ、密栓して貯蔵する。

○バリアミンブルー

1% 水溶液

c) イオン交換樹脂の予備処理

Amberlite IR-120 : 100—150 メッシュにそろえてカラム I につめる。樹

脂柱の高さ約7cm。最初に樹脂を用いるときは、NaCl と HCl で交互に、二三度洗滌して不純物を完全に取除く。HR 型として使用する。

Dowex I—X 8:200—230 メッシュにそろえカラムⅡにつめ、樹脂柱を約26cm にする、洗滌は NaOH と HCl で行い、RCl 型として用いる。

(Ⅳ) 分 析 法

a) 試料の分解⁸⁾⁹⁾

粉末試料 0.1g を臭素を含む蒸溜水 10cc に浸し 15 分放置。次に臭素をふくむ王水 20cc (conc HCl 5 cc + conc HNO₃ 15cc) を加え一夜放置する。放置後、硫黄の遊離がみとめられる時は、発煙硝酸を少量加えて試料を完全に分解する。試粉分解中は容器をカバーグラスでおおう。湯浴上で加熱、蒸発、乾固し、残渣を 6N HCl 10cc にとかし再び乾固する。これをもう一度くり返す。残渣は湯浴上で 30 分加熱、少量の dil HCl と蒸溜水 100cc にとかす。

b) 操作¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾

* P. V. (ピロカテコール、バイオレット) を指示薬として EDTA 滴定を行ってもよい

(V) 標準溶液による検計

任意の標準溶液（セアエン鉍の組成に近いもの）をつくり、前述の分析体系にしたがい分離、定量を試みた結果は次の通りである（2 回の平均）。

	Zn	Fe	Cd	Mn	Cu	S (単位mg)
標準溶液	63.80	1.90	0.81	0.52	0.50	31.90
流出液	63.46	1.91	0.82	0.52	0.49	31.91

(VI) 本邦産セアエン鉍の分析例

	Zn	Fe	Cd	Mn	Cu	S	SiO ₂	計
葡萄鉍山	65.58	1.21	0.18	0.11	0.04	32.91	0.20	100.23
	(65.40)	(1.23)	(n. d.)	(tr.)	(0.02)	(32.66)	(0.38)	(99.79)
能登鉍山	66.75	0.40	0.72	tr.	0.07	31.65	0.14	99.73
中龍鉍山	55.86	7.85	0.23	0.23	0.13	32.23	2.70	99.33
青森鉍山	65.90	0.09	0.53	tr.	0.07	31.56	1.26	99.41
(ウルツ鉍)								

葡萄鉍山の括弧内の数値は旧法にしたがって重量法を、こころみた結果で

ある。

(VII) 従来の分析法との比較

	旧 法	新 法
a) 試 料	2.5 g	0.1 g
b) 分離, 定量	主成分はよいが微量成分困難	主成分, 微量成分, 共に良存
c) 分析操作	複雑 労力大	簡単 労力少
d) 分析日数	7—10 日	3 日

以上の比較でわかるとおり, 新法はすべての点において旧法にすぐれている。ただ容量法は重量法とちがって使用器具の再検定, 標準液の温度補正などの注意を要する。1 個の分析に要する費用は, 全然くらべられないほど新法は少い。もっとも多量に用いる塩酸でさえ, 6N 180cc で全操作に十分である。

(VIII) む す び

本分析法は, たんにセンアエン鉱のみならず, 硫化鉱物に広く応用出来るものと思われる。ただ本分析では Pb の分離定量にはふれていないが, 体系を少しかえることにより分離が可能であり, 定量は EDTA 法で容易に出来る。それについては機会をみて後にふれてみたい。また硫化鉱物以外のものでもイオン交換樹脂と EDTA 法をくみあわせることにより, 従来よりはずっと革新的な鉱物分析が行える可能性があることを指てきしたい。

本研究に当り, 種々御指導をいただいた, 柴田秀賢教授, 須藤俊男教授ならびに大木靖衛氏にあつく御礼を申し上げる。

文 献

- 1) 木村健二郎: 無機定量分析, 224
- 2) 日本化学会編: 実験化学講座14, 地球化学 364
- 3) 三野英彦: 日本鉱業会誌 **73**, 93 (1957) .
- 4) Kullerd, G.: Norsk Geologisk Tidsskr. **32**, 573 (1940)
- 5) Fryklund, V. C. and R. T. Weege: Econ. Geol. **51**, 223 (1956)
- 6) 本田雅健・垣花秀武・吉野諭吉: イオン交換樹脂
- 7) 上野景平: キレート滴定法
- 8) Hybbinette, A. G.: Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, No. 18 (1945)

- 9) 日本規格協会：鉱石中の硫黄の分析法 (JIS M 8122—1955)
- 10) Krauss, K. A. and G. E. Moore: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1460 (1953)
- 11) 本田雅健, 只埜宏: 分析化学 **2**, 451 (1953)
- 12) Charlot, G.: L'analyse Qualitative et les Réactions en Solution.
(1959年5月9日受理)

顏 滄波：台灣大南澳片岩の鉱物
T. P. Yen: The Minerals of the Tananao Schist
of Taiwan

著者が予て研究を続けている台湾の岩石・鉱物に関する成果の一連のものとして発表したものである。この地域は中央山脈の東斜面によく露出しているいわゆる結晶片岩帯の一つの主要部分をなしている。著者の研究結果によると、この片岩類は上部古生代の火山岩や水成岩の累層が、広域変成作用及び部分的に花崗岩質マグマの侵入の影響を受けて生じたものであって、余り高くないいくつかの変成度に応じて、造岩鉱物の組み合わせが変化している。多くの鉱物のうち、著者自身新たに角閃石類、蛇紋石類、石灰岩、ドロマイト等の化学分析を行い、従来のデータに加え、さらに光学的性質を決定している。石英、長石、雲母、緑簾石、緑泥石などについては、従来の化学分析あるいは新たに測定した光学的性質から鉱物の共生関係の議論を行っている。このように始めて、この地域の結晶片岩の造岩鉱物の概括的な全貌が明かにされたことは、甚だ意義が深い。

(岩 生)

C. Frondel; Systematic Mineralogy of Uranium
Geol. Surv. Bull., 1064 (1958) (400ページ, 675円)

Frondel が 1956 年迄の資料にもとづいてウラン及トリウム鉱物の記載を編集したもので、約 80 種の鉱物について、化学組成・結晶学・物理的性質・同定法及産状等について詳細に書かれてあり、とくに同定法に関しては非常に重宝がおかれてあって、巻末には X 線的・光学的・物理的性質（色・比重・螢光色）等による同定表及文献がまとめられてある。二・三のニオブタンタル酸塩鉱物が取上げられていない点を除けば殆んど完璧で、放射能鉱物・鉱床の研究者にとって重要な参考書となろう。

(加藤 昭)