ポーログラフ法による鉄鉱石および 鉄鋼中の鉛、亜鉛の同時定量*

後 藤 秀 弘** 並 木 美智子**

Hidehiro Goto and Michiko Namiki : Simultaneous Determination of Pb and Zn in Iron, Steel and Iron Ores by the D.C. Polarographic Method. Simultaneous determination of Pb and Zn in iron, steel and iron ores by the D.C. polarographic method has been studied. After several supporting electrolytes had been tested, the following procedure was established. Iron the major constituent, in the dissolved samples, is removed by extraction with Methyl Isobutyl Ketone. The final solution was adjusted to contain 1N NaOH as supporting electrolyte. D.C. polarograms were obtained at -0.4 to -0.9 V for Pb and at -1.1 to -1.6 V for Zn against Hg pool, and the amounts of Pb and Zn were determined from the calibration curves, respectively.

This method was successfully applied to determination of Pb and Zn in iron, steel and iron ores. More than 0.01% Pb and Zn were determined rapidly with satisfactory results.

(Received June 27, 1966)

I. 緒 言

ポーログラフ法による鉛および亜鉛の定量法は種々報告^{(1)~(8)}されているが、鉄鉱石および鉄鋼中の鉛および亜鉛の同時定量法についての報告はあまりみられない。それぞれ異なった支持電解液中で鉄鉱石中の鉛⁽⁹⁾、亜鉛⁽¹⁰⁾を別々に定量している。

最近ジチゾンによつて鉄鉱石中の鉛、亜鉛を抽出分離したのち、酢酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウムを支持塩とするポーログラフ法による同時定量法が JIS 法に採用されているが、この方法は操作が繁雑であり、熟練を要する。著者らは主成分である鉄をメチルイソブチルケトン⁽¹²⁾を用いて除去し、鉄鉱石および鉄鋼中の鉛および亜鉛の同時定量を行なうことをこころみた。すなわち、種々の支持電解質についての検討を行ない、1N 水酸化ナトリウム溶液を用いると両イオンの定量感度も高く、分離能もよいということを知つたので、これを鉄鉱石および鉄鋼中の鉛、亜鉛の同時定量に応用し、良好な結果を得たので報告する。

II. 試 薬 お よ び 装 置

1. 試 薬

鉛標準溶液：特級硝酸鉛 0.7995 g を水に溶解して 500

(11) R.C. Rooney: Analyst, **90** (1965), 545.

(12) 後藤, 柿田, 古川: 日化誌, **79** (1958), 1513.

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tōhoku University Sendai)

* 1965 年 10 月本会福岡大会に発表

- (1) Kolthoff, Lingane "Polarography".
- (2) 石橋, 藤永: ポーログラフ分析法, (1955), 丸善.
- (3) 品川: ポーログラフ分析法, (1953), 共立全書.
- (4) 田島, 黒部: 分析化学, **9** (1960), 801.
- (5) 田島, 寺田, 黒部: 分析化学, **11** (1962), 69.
- (6) 白井: 分析化学, **9** (1960), 206.
- (7) F. A. Pohl and W. Bonseles: Z. anal. Chem., **161** (1958), 108.
- (8) 西村, 今井: 分析化学, **13** (1964), 423.
- (9) JIS M 8229-1964.
- (10) JIS M 8228-1964.

mL にうすめる。この溶液 1 mL は鉛 1 mg を含有する。

亜鉛標準溶液：特級金属亜鉛 0.5 g を塩酸約 10 mL に溶解し、水で 500 mL とする。この溶液 1 mL は亜鉛の 1 mg を含有する。

ゼラチン溶液：2% 水溶液・腐敗を防ぐためチモール 2 g (500 mL 中) を加えた。

2N 水酸化ナトリウム：特級を水に溶解する。

メチルイソブチルケトン、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸、燐酸：特級品を用いた。

2. 装 置

柳本ペン記録式交直両用 ポーログラフ PA 102 型を使用した。測定はすべて 25°C の恒温槽中で行ない第一バナム法により精製した窒素で酸素を除去して使用した。

滴水銀電極の特性 1N 水酸化ナトリウム中
 $m = -0.58 \text{ V } 0.650 \text{ mg/sec}$ $t = -0.58 \text{ V } 3.4 \text{ sec}$
 $m = -1.40 \text{ V } 0.696 \text{ mg/sec}$ $t = -1.40 \text{ V } 2.57 \text{ sec}$

III. 実験および結果

1. 支持電解質の検討

まず鉛、亜鉛を同時定量するのに適当な支持電解質を見出すため、同時定量可能と思われる種々の支持電解質^{(1)~(3)}について検討を行なった。鉛 2 mg, 亜鉛 1 mg をとりそれぞれの支持電解質を各濃度に加え全量 50 mL として直流ポーログラムを記録した。その結果および各半波電位は Table 1 に示す。

Table 1 Examination of supporting electrolyte.

Kind of supporting electrolyte	Results of the examination	Half-wave potential V vs S.C.E.	
		Pb	Zn
1.2 N HCl	Wave of Zn was masked by that of H	-0.435	—
1 M H ₃ PO ₄	Wave forms of Pb and Zn were good, but the wave of Zn at -1.2 V was not obtained after MIBK extraction of iron	-0.59	-1.22
0.5 M Tartaric acid + 0.1 M NaOH	Sensitivities of Pb and Zn were not well	-0.79	-1.46
0.4 M Sodium tartrate + 0.1 M Sodium bitartrate (PH 4.5)	Wave of Zn not well developed	-0.52	-1.27
1 N KCl	Pb(OH) ₂ Precipitated when neutralised	-0.435	-1.02
0.3 M-Triethanolamin + 0.5 N-NH ₃ , NH ₄ Cl	Both waves form and separation between Pb and Zn were good, but wave of Cu developed closely to that of Pb	-0.59	-1.40
1 N NaOH	Both waves form and separation between Pb and Zn were good, and influence of MIBK was not	-0.771	-1.51

Table 1 に示すように 1N 水酸化ナトリウムが鉛、亜鉛両イオンの定量感度も高く分離能もよいので本実験の支持電解質にこれを用いた。1N 水酸化ナトリウム支持電解質を用いたときの鉛および亜鉛の波形は Fig. 1 に示す。

鉛の半波電位は -0.771 vs S.C.E. 亜鉛の半波電位は -1.51 vs S.C.E. であった。

2. 鉛、亜鉛の量と波高との関係

鉛の量および亜鉛の量と波高との関係をしらべるため、鉛 0~4.0 mg 亜鉛 0~2.0 mg を 50 mL メスフラスコに各

Fig. 1 Polarograms of Pb and Zn.

々とり 2N 水酸化ナトリウム 25 mL を加え 2% ゼラチン溶液 1.3 mL を加えて 50 mL とし、その一部を電解セルにとり窒素を通じて酸素を除去した後、鉛は $-0.5 \sim -0.9 \text{ V}$, 亜鉛は $-1.1 \sim -1.6 \text{ V}$ 間の直流ポーログラムを記録した。その結果を Fig. 2, Fig. 3 に示す。

Fig. 2, Fig. 3 に示すように 鉛、亜鉛ともに直線を示した。

3. 除鉄操作による影響

この方法を鉄鉱石および鉄鋼に応用するため、主成分である鉄を除去するのにメチルイソブチルケトンを用い、つぎのべる方法にて、その影響を調べた。電解鉄 0.5 g をとり、鉛 1.00 mg および 2.00 mg, 亜鉛 0.50 mg および 1.50 mg を各々加え、塩酸 20 mL と硝酸 5 mL を加え溶解

し、溶解後蒸発乾固し、鉄を除去しやすい塩酸濃度(7~7.5 N) 30 mL に溶解した。これを分液ロートに移し、7~

Fig. 2 Relation between wave height and amount of Pb.

Fig. 3 Relation between wave height and amount of Zn.

7.5 N 塩酸にてビーカー内を洗いうつし、メチルイソブチルケトン 40 mL にて 2 度抽出を行ない有機層は 7~7.5 N 塩酸にて洗浄し、水層に合せ、水層を乾固寸前まで濃縮し、冷却後水酸化ナトリウムにて中和し、2 N 水酸化ナトリウム 25 mL を加え、これを 50 mL メスフラスコに移し、ゼラチン 1.3 mL を加え標線を合わせる。その一部を電解セルにとり鉛、亜鉛のポーラログラムを上記の電圧範囲で記録した。その結果を Table 2 に示す。

Table 2 Recovery of Pb and Zn after removal of Fe.

Pb		Zn	
added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)
1.00	0.99	0.50	0.40
	0.95		0.41
	0.98		0.37
2.00	2.01	1.50	1.22
	1.97		1.05
	1.95		1.15

Table 2 に示すように鉛は添加した量とよく合った結果を示したが、亜鉛は一般に低値を与え波高もばらついた。これは亜鉛の一部が鉄の最適抽出酸濃度でメチルイソブチルケトンに抽出されるのではないかと考えられる。そこで著者らはつぎの検討を行なった。

4. メチルイソブチルケトンによる亜鉛の抽出率

前述のように亜鉛の一部がメチルイソブチルケトンにより抽出されるのではないかと考えられたので、塩酸濃度をかけて亜鉛の抽出率の検討を行なった。亜鉛 200 mg をとり、塩酸の濃度をかけて 40 mL とし、メチルイソブチルケトン 40 mL にて抽出を行ない、有機層を一定量とし、その中一部を分取、乾固寸前まで蒸発し、水酸化ナトリウムで中和後 2 N 水酸化ナトリウム 25 mL を加え、ゼラチンを加えて -1.1~-1.6 V 間の直流ポーラログラムを記録

し、亜鉛の量を測定した。その結果 Table 3 に示すような抽出率を得た。

Table 3 に示すように、塩酸 7.5 N では亜鉛も相当量抽出されることがわかった。そこで著者らは鉄の抽出もでき、かつ亜鉛の損失も少ない塩酸濃度 5 N を用いて鉄をメチルイソブチルケトンで抽出除去し、有機層に移つたと思われる亜鉛を 6 N 塩酸で振りもどし(のぞかれた鉄がもどらないため) 1 回で除去しきれない鉄をとるため、もう一度抽出を行ない、同様に塩酸洗浄を行なつてから水層を合わせ、乾固寸前まで濃縮し、水酸化ナトリウムで中和し、2 N 水酸化ナトリウム 25 mL を加え前と同様に測定した。その結果再現性もよいことがわかった。

5. 検量線の作製

以上の結果よりつぎのようにして検量線を作製した。

Table 3 Extraction rate of Zn with Metyl Isobutyl Ketone.

Concentration of HCl (N)	Extraction rate of Zn (%)
7.5	15.0
6.0	3.25
5.0	1.40

電解鉄 0.5 g を各々ビーカーにとり、鉛 0~4.0 mg、亜鉛 0~2.0 mg をそれぞれ加え、以下にのべる分析操作と同様の方法でポーラログラムをとり検量線を作成した。これを Fig. 4 および Fig. 5 に示す。

Fig. 4 Calibration curves of Pb.
I. Electrolytic Iron+Pb
II. Sintered iron ore.

Fig. 5 Calibration curves of Zn.
I. Electrolytic Iron+Zn
II. Sintered iron ore

6. 共存イオンの影響

この測定はアルカリ性で行なうが、主成分である鉄はメチルイソブチルケトンによりのぞかれる。鉄が多いとアルカリ性にしたとき水酸化鉄を生じ、吸着などのため目的イオンが低値を示す。鉄共存の許容範囲は 1 mg 以下であるのでなるべく鉄はのぞくようにし、鉄の採取量に応じてメチルイソブチルケトンの量も増減する。その他鉄鉱石およ

び鉄鋼に含まれている程度の量の Mn, Cu, Co は影響しない。

試料分析の際は同じような成分を含んだ試料に鉛, 亜鉛を加えて作成した検量線を用いばよい。

7. 鉄鉱石および鉄鋼中の鉛, 亜鉛の同時定量

以上の検討に基づいて鉄鉱石および鉄鋼中の鉛, 亜鉛の同時定量操作をつぎのようにきめた。

(1) 分析操作

試料 0.5~1.0 g をビーカーにとり, 塩酸 20 mL を加え, 加熱分解する。これに硝酸 5 mL を加えて鉄などを酸化したのち引き続き加熱し, 乾固する。これに塩酸 5 mL および水約 30 mL を加え徐々に加熱して可溶性塩を溶解し, ロ紙 (5 B) と少量のロ紙パルプを用いて不溶解残渣をろ過し, 温塩酸 (2+100) で洗浄する。ロ液および洗液はビーカーに集め主液として保存する。不溶解残渣はロ紙とともに白金ルツボに移し乾燥後灰化する。冷却後硝酸 2 mL, 過塩素酸 2 mL およびフッ化水素酸約 5 mL を加え, 加熱白煙としてフッ化ケイ素およびフッ化水素酸を追い出す。冷却後水でルツボ内を洗って主液に合わせる。合わせた溶液を加熱し, 蒸発乾固し, 5 N 塩酸 25 mL にて溶解し, 冷却後 5 N 塩酸を用いて分液ロートにうつし, メチルイソブチルケトン 40~50 mL を加えて振盪する。有機層に 6 N 塩酸 40 mL を加えて振盪し, 抽出された亜鉛を水層にもどす。この水層と前の水層を合わせる。さらにこれにメチルイソブチルケトン 60 mL を加えて振盪, 一度で抽出されずに残っている鉄を抽出除去し, 再び塩酸 40 mL でふりもどして水層と合わせる。合わせた水層をビーカーにとり乾固寸前まで蒸発したなら水を少量加え, 冷却後 6 N 水酸化ナトリウムを滴加して中和し, フェノールフタレインを指示薬として赤色を呈したならば 2 N 水酸化ナトリウム 25 mL を加える。これを 50 mL メスフラスコに移し, セラチン溶液 1.3 mL を加え水で標線を合わせる。しばらく静置後上澄液*を電解セルにとり約 5 分間窒素ガスを通して酸素を除いたの

Table 4 Analytical results of synthetic samples.

Sample	Sample taken (g)	Pb analytical results		Zn analytical results	
		added (mg)	found (mg)	added (mg)	found (mg)
Iron ore	0.500	2.00 "	2.05 2.03	1.00 "	1.03 1.02
Iron ocher	0.500	1.00 "	1.01 1.02	0.50 "	0.48 0.52
Cast iron	0.500	0.50 "	0.50 0.51	0.30 "	0.31 0.32

ち, 鉛は $-0.5 \sim -0.9$ V vs S.C.E. 亜鉛は $-1.2 \sim -1.8$ V vs S.C.E. 間の直流ポーラログラムを記録する。

同様な成分を含む試料に鉛, 亜鉛を添加するか, 定量しようとする試料に鉛, 亜鉛を加えて, 作成した検量線により鉛, 亜鉛量を求める。

沈澱をロ紙でろ過したロ液を用いると低値をあたえるため上澄液を用いる。

Table 5 Analytical results of samples.

Sample	Sample taken (g)	Pb analytical results		Zn analytical results	
		found (%)	Colorimetry (%)	found (%)	Colorimetry (%)
Iron ore (I)	0.5000	0.203 0.206	0.20*	0.103 0.106	0.095
Iron ore (II)	0.5000	0.344 0.366	0.35*	0.095 0.098	0.095
Iron ore (III)	0.5000	0.210 0.224	0.020*	0.083 0.082	0.075
Iron ore (IV)	1.0000	0.080 0.070	0.080*	0.012 0.013	0.010
Lead free cutting steel (I)	1.0000	0.028 0.027	0.030	0.105 0.106	0.100*
Lead free cutting steel (II)	1.0000	0.053 0.052	0.055	0.034 0.033	0.030*
Cast iron	1.0000	0.143 0.140	0.150*	0.016 0.017	0.015

* Amount of Pb or Zn added

(2) 合成試料の定量結果

上記分析操作にしたがつて鉛, 亜鉛不含の鉄鉱石および鉄鋼に鉛, 亜鉛を加えた合成試料中の鉛, 亜鉛の同時定量を行なった結果を Table 4 に示す。

(3) 実際試料定量結果

つぎに実際試料について鉛, 亜鉛を定量した結果を Table 5 に示す。

IV. 総 括

鉄鉱石および鉄鋼中の鉛, 亜鉛を同時定量するために支持電解質について種々検討し, 1 N 水酸化ナトリウムを用い簡易に定量が可能であることを見出した。

また, 主成分である鉄はメチルイソブチルケントで除くが, この際 5 N 塩酸酸性で抽出を行なうと亜鉛の損失も少ないことがわかった。この方法を鉄鉱石および鉄鋼中の鉛, 亜鉛の同時定量に応用し良好な結果を得た。

本法は鉛および亜鉛 0.01% 以上の定量に適する。

なお本実験のために試料を提供して下さい富士製鉄釜石製鉄所に感謝する。