

鉍石中の鉛分析法

地質調査部技術部化学課

昭和35年12月

正誤表

◇ 鉍 石 中 の 鉛 分 析 法

頁	誤	訂正
巻 紙	地質調査部	地質調査所
4 上4	沈殿させ	沈殿させ
7	1) 2) 3) 4)	注1) 注2) 注3) 注4)
7 上5	$\text{鉛}\% = \frac{(0.00118(f) \times g)}{\text{試料}(g)}$	$\text{鉛}(f) = \frac{(0.002518(g) \times f)}{\text{試料}(g)}$
8 下2	褐色	カッ色
9 下8	臭素水を注17	臭素水をそそいで
13 下2	67	67

鉍石中の鉛分析法

永 井 茂

地質調査所技術部化学課

昭和 3 5 年 1 2 月

目 次

1	総 論	4
2	分析法の概略	4
3	EDTA法による分析法	6
4	JIS法による分析法	7
5	バリウムを含む場合の分析法	9
6	参考資料(EDTA法)	10
1)	硫酸鉛の分離	10
2)	共存金属の影響	11
3)	カルシウム共存の影響	12
4)	バリウムの影響	12
5)	pHの影響	13
6)	EDTA法及びJIS法による結果の比較	13
7)	参考文献	13

鉍石中の鉛の分析法

1 総論

鉍石中の鉛の分析法は、硫酸鉛として分離後、これを抽出液に溶解し、ただちに EDTA 標準溶液で滴定する EDTA 法、抽出液に溶解したのち、クロム酸鉛としてふたたび沈殿させ、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する J I S 法、また 5 % 以下の場合に用いられるポーラログラフ法、さらに微量の鉛の定量法としてジチゾンによる吸光光度法などがある。

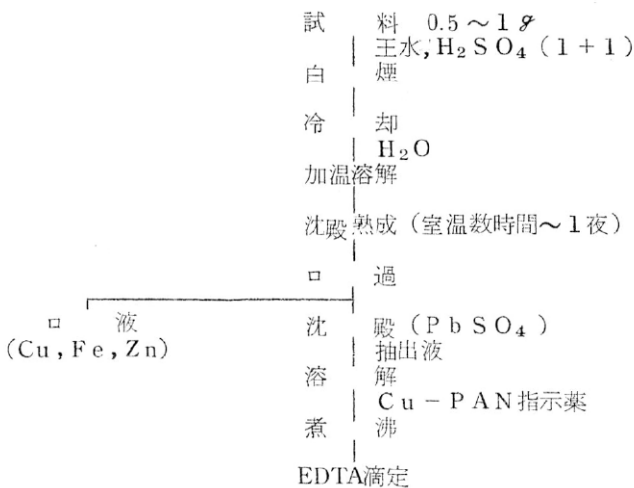
当所では従来 J I S 法を用いていたが、最近では EDTA 滴定法が特に迅速さの点で J I S 法より優れているので、ほとんどこれを用いている。ここでは EDTA 法および J I S 法について記述する。なお EDTA 法について筆者の実験結果による参考資料を付記した。

2 分析法の概略

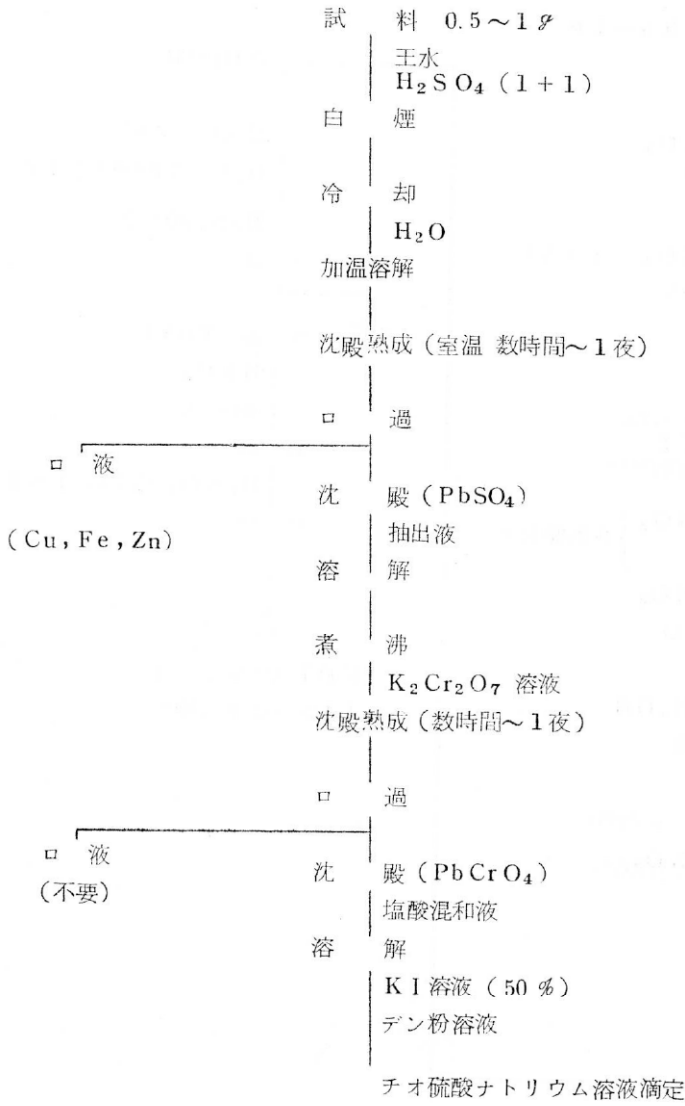
鉛の分析法はバリウムをほとんど含まない場合と比較的多量に含む場合とによって操作が異なる。

バリウムをほとんど含まない試料についての概要を系統図で示すと第 1 図 (EDTA 法)、第 2 図 (J I S 法) の通りであるが、バリウムを含む試料については第 3 図の操作により前もってバリウムを分離する必要がある。

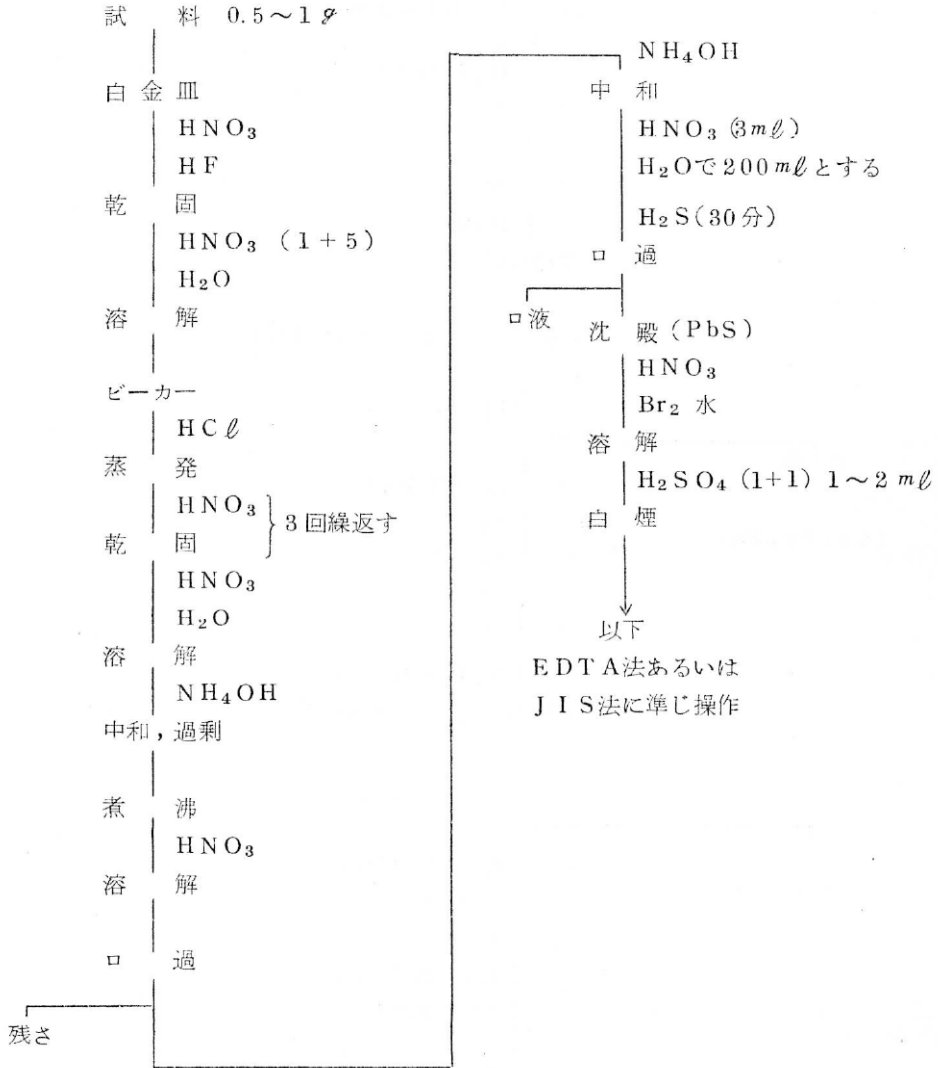
第 1 図 EDTA 法



第2図 J I S 法



第3図 鉛とバリウムの分離



3 EDTA 法による分析法

3.1 要旨 試料を王水で分解後，硫酸を加えて加熱し白煙を充分に発生させる。放冷後水を加えて加温溶解し，室温に冷却して沈殿を熟成後こし分ける。沈殿は抽出液に溶解し，指示薬としてCu-PANを加え，煮沸したのちEDTA標準溶液で滴定する。

3.2 試薬 EDTA標準溶液(0.025M) Cu-PAN指示薬

抽出液-酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 1 ℓ とし、これに氷酢酸 25 mℓ を加える。

3.3 操作 試料 0.5 ~ 1 g をビーカーにはかりとり、王水 20 mℓ を加えて加熱溶解する¹⁾。激しい反応が終ったのち、硫酸(1+1) 10 mℓ を加えて強熱し、硫酸の白煙を充分に発生させる。放冷後水 50 mℓ を加え、加温して静かに煮沸し可溶性塩類を溶解したのち、室温に冷却する²⁾。1 ~ 2 時間放置後³⁾、ちみつな口紙を用いて沈殿をこし分け、冷硫酸洗液(1+10)を用いて充分に洗浄する⁴⁾。沈殿は温水を用いて元のビーカーに洗い落とし、温抽出液 50 mℓ を加え、静かに煮沸し硫酸鉛を溶解させ、元の口紙を用いて口過する。口紙および残さは温抽出液と温水を交互に用いて充分に洗浄する。口液は水を加えて液量 100 ~ 150 mℓ となし、Cu-PAN 溶液 5 滴を加え、煮沸したのち、ただちに EDTA 標準溶液で滴定する。終点の変色は赤→黄、最後の 1 滴で黄色になった点を終点とする。

3.4 算出法

$$\text{鉛}\% = \frac{(0.00518(\text{g}) \times 5) \times \text{EDTA 使用量}(m\ell)}{\text{試料}(\text{g})} \times 100$$

注 1) 不溶解物が多くて鉛含有量の少ない場合は王水で分解後水で希釈し、不溶解物を口過してから、次の操作に移った方がよい。

注 2) この際鉛含有量が微量で、精度を必要とする場合は、硫酸鉛の溶解度を減少させるため、アルコールを 10% 位加えるとよい。この場合同じ目的で洗浄液にもアルコールを加える。

注 3) 鉛の含有量の少ない場合は沈殿の析出が不完全であるから、アルコール添加後、室温で 1 夜放置し、沈殿を熟成させる。

注 4) この際口液は、Cu, Fe, Zn などの定量に利用することができる。

4 JIS 法による分析法

4.1 要旨 EDTA 法に準じて硫酸鉛を分離したのち、抽出液で処理して溶解し、重クロム酸カリウム溶液を加えてクロム酸鉛を沈殿させ分離する。これを塩酸混和液で溶解しヨウ化カリウムを加え、デン粉溶液を指示薬とし、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する。

4.2 試薬 抽出液 (3.2 参照)

塩酸混和液—塩化ナトリウムの飽和溶液をつくり、煮沸してこし分け、その1ℓにつき水150mℓと塩酸100mℓを加える。

重クロム酸カリウム溶液 (冷飽和溶液)

抽出洗液—抽出液を10倍にうすめる。

ヨウ化カリウム溶液 (50%)

デン粉溶液—塩化ナトリウムの冷飽和溶液を作り、煮沸してこし分け、冷後その500mℓに水100mℓと可溶性デン粉3gを加えて充分ふりませ、約2分間煮沸して清澄な溶液とし、冷後煮沸により失なわれた水約25mℓを補充する。

$\frac{N}{10}$ チオ硫酸ナトリウム標準溶液

- 4.3 操作 試料0.5~1gをビーカーにはかりとり、EDTA法に準じて硫酸鉛を分離し、抽出液に溶解する。液量を約200mℓとし、⁵⁾加温して静かに煮沸する程度とし、重クロム酸カリウム溶液10~15mℓを徐徐に加え、加温を続けて10~15分間静かに煮沸し、クロム酸鉛の沈殿を熟成させる。沈殿はちみつな口紙を用いてこし分け、温抽出洗液を用いて充分に洗浄したのち、温湯を用いて元のビーカーに洗い落とし、塩酸混和液を加えて溶解し、⁶⁾元の口紙を用いてこし分け、冷水を用いて充分に洗浄する。

口液および洗液は、その $\frac{1}{2}$ 容量を三角フラスコにとり、ヨウ化カリウム溶液約2mℓを加えチオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて滴定する。褐色溶液が淡黄色になれば残溶液の約 $\frac{1}{2}$ 容量を加えて滴定をくり返し、最後に残溶液の全部を加えて滴定を続け、淡黄色になればデン粉溶液2~3mℓを加えて滴定を続ける。終点の変色は青色→淡緑色で、最後の1滴で淡緑色になった点を終点とする。

4.4 算出法

$$\text{鉛(\%)} = \frac{(0.006907(g) \times f) \times \frac{N}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{使用量 (mℓ)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

注5) 試料中に5%以上のビスマスを含むときは、重クロム酸カリウムによりビスマスが沈殿する恐れがあるから、クエン酸溶液(クエン酸2gをなるべく少量の温湯に溶解したもの)を加えた重クロム酸カリウム溶液を加える。

注6) 塩酸混和液の添加が少ない場合には、ヨウ化鉛の沈殿を生ずる恐れがあるから、この際使用する混和液の量は50~70mℓとする。

5 バリウムを含む場合の分析法

(バリウムと鉛の分離)

5.1 要旨 試料を硝酸およびフッ化水素酸を用いて徐熱分解し、蒸発してほとんど乾固したのち、硝酸および塩酸を加えて完全に分解し、蒸発乾固後硝酸を加えて乾固し、さらにこの操作をくり返して硝酸塩とし、硝酸に溶解して過剰のアンモニア水を加えてしばらく煮沸後、ふたたび硝酸を加えて水酸化物の沈殿を溶解してこし分ける。ろ液は酸の濃度を調節したのち、硫化水素ガスを通じて硫化鉛を沈殿させてこし分け、沈殿は硝酸および臭素水を用いて溶解し、硫酸を加えて強熱して白煙を充分に発生させる。以下EDTA法あるいはJIS法に準じて鉛を定量する。

5.2 操作 試料0.5～1gを白金皿にはかりとり、硝酸約15mℓを加えたのち、フッ化水素酸10～20mℓを2回に分けて加え、激しい反応が終れば加熱してほとんど乾固するまで蒸発する。これに硝酸(1+5)約5mℓを加えて加温したのち、なるべく少量の水を用いてビーカーに移し入れ、塩酸約10mℓを加え、加熱して完全に分解し、⁷⁾さらに加熱を続けてほとんど乾固するまで蒸発する。つぎに硝酸3～5mℓを加え蒸発して乾固させ⁸⁾、さらにこの操作を2回くり返して完全に塩酸を駆逐し、硝酸約20mℓを加えて加温し溶解したのち、水を用いて50～60mℓとし、アンモニア水を滴加して中和し、少しく過剰を加えて静かに煮沸する。しばらく煮沸を続けたのち、硝酸5～10mℓを加えて水酸化物の沈殿を溶解し、この温溶液をただちにこし分け、硝酸溶液(3+100)を用いて洗浄する。

ろ液はアンモニア水を用いて中和し、これに硝酸約3mℓを加えたのち、水を用いて約200mℓとし、約30分間硫化水素ガスを通じて硫化鉛を沈殿させる。沈殿はこし分け、水を用いて充分に洗浄し、元のビーカーをロート下に受け、ロ紙上から硝酸と臭素水を注いで溶解し、温湯を用いてロ紙を洗浄する。この溶液に硫酸(1+1)1～2mℓを加えて強熱し、硫酸の白煙が出なくなるまで蒸発乾固する。放冷後、抽出液25～30mℓを加え、徐熱して静かに煮沸させ、硫酸鉛を完全に溶解してこし分ける。以下EDTA法あるいはJIS法に準じて操作する。

注7) 試料中にケイ酸を多量に含まない場合はつぎの操作を行い分解する。

試料0.5～1gをビーカーにはかりとり、硝酸15mℓを加えて分解させる。この際分解が不完全のときは塩酸5～10mℓを加えて完全に分解させる。

注8) 強熱をさげ、乾燥する程度とする。

〔備考〕 バリウムを含む場合の鉛の定量法としては、前項5のJIS法の他に、
 “鉛産物協議会法”がある。本法はJIS法にくらべて操作も簡単であり、筆者は
 バリウムが特に多くない場合この方法を用いているので、つぎに付記する。

操作 EDTA法またはJIS法に準じて試料を分解し、硫酸鉛を分離する。ロ
 紙上の硫酸鉛を温湯で元のビーカーに洗い落とし、塩酸約10mℓを加えて煮沸し、ほ
 とんど蒸発乾固し、抽出液25~30mℓを加えて煮沸し、なお溶解しない硫酸鉛があ
 ればさらに適量の抽出液を加えて煮沸を続け、完全に溶解させる。溶液は元のロ紙
 にてビーカーに口過し、温湯にて洗浄する。以下EDTA法またはJIS法にて鉛
 を定量する。

6 参考資料 (EDTA法)

EDTA法について筆者の実験結果、および久田、柏原両氏による分析化学Vol.9.P87
 “EDTAによる鉛の定量法”の1部を記載する。

(文中※印は分析化学より引用)

6.1 硫酸鉛の分離

鉛含有量微量の場合、アルコールを約10%添加して硫酸鉛の溶解度を減少させる
 方法を用いるが、それでも室温2時間放置では不充分である。少くとも1夜放置して
 沈殿を熟成させる必要がある。第1表、第2表はこれについての実験結果である。

第1表 室温2時間放置

鉛 添 加 量	鉛 回 収 量	回 収 率
0.60 mg	0.30 mg	50.0%
3.00	2.67	89.0
6.00	5.76	96.0
12.00	11.41	95.1
30.00	29.97	99.9

第2表 室温1夜放置

鉛添加量	鉛回収量	回収率
0.60 mg	0.53 mg	88.3%
3.00	2.93	97.7
6.00	5.87	97.8
12.00	11.73	97.8
30.00	29.86	99.5

6.2 共存金属の影響※

EDTAは単一金属の場合は滴定法により簡単に定量できるが、非常に広い範囲の金属イオンと安定な金属キレート化合物を生成するため、応用範囲が広い半面選択性に欠ける。鉛は硫酸鉛として沈殿させるため、ケイ酸、バリウム、カルシウム、タングステン以外のほとんどすべての金属と分離することができる。第3表はその実験例であるが、タングステン以外はほとんど実験誤差の範囲内で分離できる。

第3表 鉛と他金属との分離

鉛添加量	金属添加量	鉛回収量	鉛添加量	金属添加量	鉛回収量
50 mg	Cu 1,000 mg	49.76 mg	50 mg	Cd 300 mg	50.96
〃	Zn 1,000	49.76	〃	Ni 200	50.96
〃	Fe 1,000	50.24	〃	Co 200	50.00
〃	Mg 500	50.00	〃	Cr 200	49.76
〃	Al 300	50.24	〃	Sn 200	49.52
〃	Mn 300	50.00	〃	Mo 200	49.76
〃	As 300	50.00	〃	Ag 100	50.00
〃	Bi 300	50.48	〃	WO ₃ 200	4.33
〃	Sb 300	49.52			

タングステンの結果が低くなったのは、タングステンの沈殿に鉛がつつみこまれ、抽出液による抽出が不完全なためで、この場合王水でまづタングステンを沈殿除去し

たあとで硫酸を加えて以下本文に準ずる必要がある。

6.3 カルシウム共存の影響※

硫酸カルシウムとして鉛と一諸に沈殿するが、溶解度がかなり大きいのである程度存在しても硫酸鉛から分離できる。多量に存在する場合は鉛と共に滴定液中に共存されるので、その影響を検討したのが第4表である。

第4表 カルシウム共存の影響

鉛添加量	カルシウム添加量	鉛回収量
50 mg	20 mg	49.76 mg
〃	50	50.00
〃	100	50.48
〃	200	50.72
〃	300	51.20
〃	400	52.40

カルシウムは酸性でEDTAと反応しないので、約300 mgまでのカルシウムが共存してもほとんど影響はない。

6.4 バリウムの影響

硫酸バリウムとして鉛と一諸に沈殿するが抽出液には抽出されない。バリウムが多くなると硫酸バリウムの沈殿に硫酸鉛がつつまこまれ、抽出液に抽出されないため、その結果は低くなる。それでバリウムを含む時は前述の方法により前もって鉛とバリウムを分離する必要がある。第5表はバリウムの影響を検討した結果である。

第5表 バリウム共存の影響

鉛添加量	バリウム添加量	鉛回収量	回収率	備考
14.96 mg	5.62 mg	14.03 mg	93.8 %	抽出 1回
〃	28.11	13.98	93.4	〃 3回
〃	56.22	7.43	49.7	〃 3回
50.00	10.00	37.50	75.0	〃 1回※
〃	20.00	30.89	61.8	〃 1回※
〃	50.00	13.46	26.9	〃 1回※

すなわち 30 mg 程度のバリウムは，抽出回数を増加することにより 90 % 以上の回収率が得られるが，やはりバリウムが共存する場合は前もって分離した方が望ましい。

6.5 pH の影響

抽出液の pH は 5.6 ~ 5.8 で，抽出液そのままの場合と，酸を加えて pH を調節して検討した結果は第 6 表の通りであり，ほとんど差異は認められない。よって滴定時における pH の調節は不要で，そのまま滴定して差支えない。

第 6 表 pH の影響

鉛添加量	抽出液	pH	鉛回収量
7.48 mg	40 mg	5.6	7.48 mg
〃	〃	4.5	7.49
〃	〃	3.5	7.48

6.6 EDTA 法および J I S 法による結果の比較

各種試料について定量した EDTA 法と J I S 法の結果は第 7 表の通りで，両法ともほとんど一致した値が得られた。

第 7 表

鉱石種類	P b (%)	
	EDTA 法	J I S 法
磁 硫 鉄 鉱	0.37	0.40
〃	0.69	0.72
ボーリングコア	3.07	3.03
鉛 原 鉱	1.90	1.90 ※
鉛 精 鉱	56.38	56.49 ※
銅 精 鉱	3.30	3.41 ※

67 参 考 文 献

新分析化学講座第 8 卷 “迅速分析法” 共立出版 (1959)

久田，柏原 分化， 9, P 87 (1960)

加藤虎郎 “標準定量分析法” P 388 丸善 (1944)

J I S M 8123 (1955) “鉍石中の鉛の分析法”

J I S H 1101 (1957) “銅地金分析法”

