

鉍石中の亜鉛分析法

地質調査所技術部化学課

昭和35年12月

正 誤 表

◇ 鉱石中の亜鉛分析法

頁	誤	訂 正	
1	上 11	法は JISM	法は JISM
1	上 16	8228(1958) 石橋・藤永	8228(1958) と石橋・藤永
2	下 11	(備考参考)	備考参照
2	下 7	終点まで要した	終点までに要した
3	下 2	ウラニル塩溶液	ウラニル塩溶液
4	上 2	淡青色に変するので	淡青色に変るので
8	上 5	= 1.7098 (以下同じ)	= 1.7098 mg (以下同じ)
8	上 12	亜鉛実験値 (mg)	亜鉛実験値 (mg)
8	下 2	Zn 16.431	Zn ²⁺ 16.431
8	下 1	As ³⁺ Zn 16.431	As ³⁺ 38, Zn ²⁺ 16.431
9	上 13	グラムです	グラムを示す
11	下 9	ポーラロ	ポーラロ
12	上 1	亜鉛量	亜鉛量

鉍石中の亜鉛分析法

加 藤 甲 壬

地質調査所技術部化学課

昭和 3 5 年 1 2 月

目 次

1. 総 論	1
2. 分 析 方 法	1
2.1 フェロシアン化カリウム滴定法 (カドミウム, 銅, ヒ素などを 多量に含む試料の分析法)	1
2.2 フェロシアン化カリウム滴定法 (カドミウムを含まず, 銅, ヒ 素, マンガンなどの含有率の少 ない試料の分析法)	3
備 考	4
2.3 イオン交換樹脂分離 EDTA 滴定法	4
研究資料	7
1) 強塩基性イオン交換樹脂による 亜鉛の吸着, 溶離について	7
2) 妨害元素の影響について	8
3) 溶離の検討	9
4) 実際の鉍石試料による検討	9
2.4 ポーラログラフ法	9
3. 参 考 文 献	13

1 総論

鉱石中の亜鉛の分析法としては容量法が一般に適用されている。容量法にはフェロシアン化カリウム滴定法とイオン交換樹脂分離 E. D. T. A. 滴定法があり、フェロシアン化カリウム滴定法は滴定時の液量、液温、塩酸濃度、塩化アンモニウムの含有量を一定にすることと白試験を慎重に行えば応用範囲の広い良い方法であるが液外指示薬を使用するため、終点の判定にやゝ難点がある。しかし EDTA 溶液で滴定することにより、この欠点を補う方法が研究されているので備考に記載した。イオン交換樹脂分離 EDTA 滴定法は操作が比較的単純迅速であり、亜鉛含有量の微量の場合試料採取量を増しても操作に支障とならない利点があるがイオン交換樹脂柱を必要とするので、フェロシアン化カリウム滴定法とイオン交換樹脂分離 EDTA 滴定法を並記することとした。フェロシアン化カリウム滴定法 JIS M 8124 (1955) と原田宗治郎：“鉱物分析法”を参考にした。イオン交換樹脂分離 EDTA 滴定法は JIS H 1311 (1958) を鉱石分析に適するように筆者が改訂した。

ポーラログラフ法は亜鉛含有量 10% 以下で鉄鉱石など鉄の含有量の多い場合、または同種類の試料を多数処理する場合に良好な方法であるが、コバルト含有量の多いときは適用出来ない。本法は JIS M 8124 (1955), 8228 (1958) 石橋・藤永：ポーラログラフ分析法などを参考にした。

2 分析方法

2.1 フェロシアン化カリウム滴定法(カドミウム、銅、ヒ素などを多量に含む試料の分析法)

2.1.1 要旨 試料を硝酸および塩酸に溶解後、硫化水素ガスを通じてカドミウム、銅などを分離し、口液に塩化アンモニウム、アンモニア水および臭素水などを加えたのち鉄などを除去し、塩酸を加えフェロシアン化カリウム標準溶液を用いて滴定する。

2.1.2 試薬 臭素水(飽和)、硝酸ウラル溶液(10%)、 $N/10$ フェロシアン化カリウム標準溶液。

硫化水素飽和塩酸溶液：塩酸(1+50)に硫化水素ガスを飽和させる。

塩化アンモニウム洗液：塩化アンモニウム 50 g およびアンモニア水 50 ml に水を加え

て1ℓとする。

2.1.3 操作 細粉試料0.5～1gをビーカー(容量300ml)にはかりとり、硝酸(1+1)10～20mlを加え徐熱して分解させる。激しい反応が終れば塩酸10～20mlを加えて加熱を続け(注1)、完全に分解後硫酸(1+1)2mlを加え蒸発して硫酸白煙を発生させほとんど乾固させる(注2)。放冷後塩酸(1+1)6mlを加え加熱して可溶性塩を溶解し、温水約100mlを加えて、ほぼ塩酸3 水100の容量比とするこれを80～90℃に加熱して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分け、硫化水素ガス飽和塩酸溶液を用いて洗浄し、ロ液および洗液はビーカー(容量500ml)に受け、沈殿はロ紙上から塩酸(1+1)6mlを滴加して溶解し、温湯約100mlを用いて洗浄する。塩酸3+100の容量比となった溶液は加熱して前と同様に硫化水素ガスを通じ硫化物を沈殿させ、こし分けて洗い(注3)、ロ液および洗液は主液に合する。これを蒸発して約50mlとし、少量の臭素水を加え、加温して鉄を酸化し、塩化アンモニウム約10gおよび水約30mlを加え、かきまぜながらアンモニア水約15mlを加えて鉄などを沈殿させ、加温して臭素水約10mlを加えて数分間煮沸したのち、しばらく静置しビーカー(容量500ml)にこし入れ、塩化アンモニウム洗液を用いて数回洗浄し、ロ液および洗液は主液として保存する。

沈殿は水で元のビーカーに洗いおとし、塩酸約5mlを加えて溶解する。これに塩化アンモニウム約5gを加えたのち、前と同様にアンモニア水および臭素水を用いて鉄などの沈殿操作を繰り返す、もとのロ紙を用いてこし分け、洗浄後ロ液および洗液は主液に合する(注4)。この液は(備考参考)加熱してしばらく煮沸し、臭素を除去し、蒸発して約250mlとする。つぎにリトマス試験紙を用い、塩酸を滴加して中和し、さらに5ml過剰に加えたのち、75～85℃の温度でウラニル塩溶液を外部指示薬として $N/10$ フェロシアン化カリウム標準溶液を用いて滴定する。滴定前に液を二分して滴定を行い(注5)半量に対する終点まで要したフェロシアン化カリウム標準溶液量を知り残り半分に対する滴定量を予想し、残り半分を添加して更に滴定を続行し、予想終点に近づいてからは標準溶液を1～2滴ずつ加え、そのつどガラス棒でよくかきまぜ、ガラス棒を用いて液の1滴をとり、磁製反応板上に点滴した外部指示薬溶液の1滴とまぜ合せ、混合溶液の色の変化に注意し、黄緑色から淡カッ色に変わったときを終点とする。

別に塩化アンモニウム、塩酸および液量などを試料溶液と同一条件として白試験を行い、亜鉛の含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{亜鉛 (\%)} = \frac{0.006538 (\rho) \times f \times [N_{10}K_2Fe(CN)_6 \text{ 滴定量 (ml) - 白試験値 (ml)}]}{\text{試料} (\rho)} \times 100$$

注 1) 酸化鉄または焼鉄などの場合ははじめに塩酸 10～20 ml で分解したのち、硝酸 5 ml を加えて溶解させる。

注 2) 乾固は 350℃ 以下の温度で行う。

注 3) 沈殿は銅の定量に使用することができる。

注 4) 口液にマンガンが残存するおそれがあるときは、さらに滴量のアンモニア水、臭素水、および炭酸アンモニウムを加えて煮沸し、沈殿をこし分ける。

注 5) 大略の亜鉛含有量のがわかった試料は二分することなくそのまま滴定する。

2.2 フェロシアン化カリウム滴定法 (カドミウムを含まず、銅、ヒ素、マンガンなどの含有率の少ない試料の分析法)

2.2.1 要旨 試料を 2.1.3 に準じて溶解後、水酸化鉄などをこし分け、塩酸と酸化水素水を加えてフェロシアン化カリウム標準溶液を用いて滴定する。

2.2.2 試薬 塩化アンモニウム、硫化水素水 (飽和)、塩化アンモニウム洗液 (2.1.2 参照)、臭素水 (飽和)、 $N/10$ フェロシアン化カリウム標準溶液

2.2.3 操作 細粉試料 0.5～1 g を 2.1.3 に準じて処理し、ほとんど蒸発乾固し、さらに塩酸約 10 ml を加え 350℃ 以下の温度で蒸発乾固するか、硫酸 (1+1) 2 ml を加えて硫酸白煙の発生するまで蒸発乾固する。放冷後塩酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱し可溶性塩を溶解し、これに塩化アンモニウム約 1.0 g および水約 30 ml を加え、かきまぜながらアンモニア水約 15 ml を加えて鉄などを沈殿させ、加温して臭素水約 10 ml を加えて数分間煮沸したのち、しばらく静置しビーカー (容量 500 ml) にこし入れ、塩化アンモニウム洗液を用いて数回洗浄し、口液および洗液は主液として保存する。

沈殿は水でもとのビーカーに洗い落とし、塩酸約 5 ml を加えて溶解する。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臭素水を用いて鉄などの沈殿操作を繰り返す、もとの口紙を用いてこし分け、口液および洗液は主液に合する。この液は (備考参照) 加熱煮沸し、臭素を除去し蒸発して約 200 ml としリトマス試験紙を用い、塩酸を滴加して中和し (注 6)、さらに過剰に 5 ml 加えたのち、90～100℃ に加熱し硫化水素水 (飽和) 約 50 ml を加えて (注 7) ウラル塩溶液を外部指示薬として $N/10$ フェロシアン化カリウム標準溶液を用いて 2.1.3 に準じて滴定し、亜鉛の含有率を算

出する。

注6) 銅が存在する時は中和点で液の藍青色が消失するかあるいは淡青色に変るので中和点を知ることができる。

注7) 硫化銅の沈殿が多量の場合は滴定終点が不明瞭となるので70℃に加熱し硫化水素ガスを通じ銅を沈殿させ、こし分け温湯で洗浄し、ロ液および洗液を蒸発して約250mlとし、以下本文に準じて滴定する。

備考 フェロシアン化カリウム溶液のかわりにEDTA溶液でつぎのように滴定することができる。

2.1.3, 2.2.3の本文に準じて、アンモニア水および臭素水を用いて鉄などの沈殿操作を繰り返して、こし分けたロ液と洗液は主液に合する。この液は加熱してしばらく煮沸して約200mlに蒸滅し臭素を除去したのち冷却し、メスフラスコ(容量250ml)に移し入れ、水を用いて正しく250mlとし充分ふりまぜる。この溶液の一定量を(なるべく亜鉛が15~20mgになるように)ピペットでビーカー(容量300ml)に分取し、水を加えて液量を約100mlとする。これに緩衝溶液(2.3.2参照)5ml, トリエタノールアミン(1+1)5mlとシアン化カリウム溶液(10%)5mlとを加え、BT指示薬を加えて赤紫色の場合は0.025M EDTA溶液を滴加して青色を呈したならばホルマリン溶液(8%)5mlを加えてよくかきまぜ、ふたたび赤紫色に変色させたのち、0.025M EDTA標準溶液を用いて滴定し、赤紫色から青色になり完全に赤色の無くなったときを終点とする。別に白試験を行い亜鉛含有率はつぎの式によって算出する。

$$\text{亜鉛(\%)} = \frac{0.0016345(\text{g}) \times f \times [0.025\text{M EDTA溶液滴定量(ml)} - \text{白試験値(ml)}]}{\text{試料}(\text{g})} \times 100$$

2.3 イオン交換樹脂分離EDTA滴定法

2.3.1 要旨 試料を硝酸および塩酸に溶解後硫酸を加えて硫酸白煙を発生させ、冷後水と塩酸を加えて加熱溶解し、こし分ける。ロ液は塩酸濃度を2Nに調節し、強塩基性陰イオン交換樹脂柱を通して亜鉛を樹脂に吸着させる。つぎに希硝酸で亜鉛を溶離し、緩衝溶液とシアン化カリウム溶液を加え、BTを指示薬として、ホルマリン溶液を加えたのちEDTA標準溶液で滴定し、亜鉛を定量する。

2.3.2 試薬 水酸化ナトリウム溶液(10%), 塩酸(1+5), 硝酸(1+150) トリエタノールアミン(1+1), シアン化カリウム溶液(10%), BT指示薬, ホルマリン溶液(8%), EDTA標準溶液, 強塩基性陰イオン交換樹脂(例えばアンバーライトIRA-411)

緩衝溶液: 塩化アンモニウム67.5gを水200mlに溶解しアンモニア水570mlを加え水にて1ℓとする。

2.3.3 操作 試料(注8)をビーカー(容量200~300ml)にはかりとり, 硫化鉍の場合は硝酸(1+1)10~20mlを加え徐熱して分解したのち, 塩酸10~20mlを加えて加熱し完全に分解する。酸化鉍の場合は塩酸10~20mlを加えて加熱分解したのち硝酸5~10mlを加え完全に分解する。試料を完全に分解したのち硫酸(1+1)5mlを加え加熱を続け十分に硫酸白煙を発生させて硝酸を追出す。放冷後水(注9)約50ml, 塩酸10mlを加え, 加熱して可溶性塩を溶解したのち滴下ロートにこし分け, 温水で十分に洗浄する。あらかじめ50ml, 100ml, 200mlの目盛りをつけた活栓つき滴下ロート中のロ液および洗液に塩酸25mlを加えたのち水を加えて約200mlとする(注10)。つぎにこの溶液を再生ずみの強塩基性陰イオン交換樹脂柱(注11)に毎分5mlの流速(注12)で流下させて亜鉛を樹脂に吸着させ, 温塩酸(1+5)400ml(注13)を毎分10mlの流速を通して樹脂柱を洗浄する。樹脂に吸着された亜鉛は温硝酸(1+150)350mlを用いて毎分10mlの流速で流下させて溶離する(注14)。溶出液はビーカー(容量500ml)に受け, トリエタノールアミン(1+1)5mlとアンモニア水(1+1)約5mlを加え中和したのち, 緩衝溶液10mlとシアン化カリウム溶液(10%)5mlとを加え, BT指示薬を加えて青色を呈したならば, ホルマリン溶液(8%)5mlを加えてよくかきませ, 青色から赤紫色に変色させたのちEDTA標準溶液(注15)を用いて滴定し, 赤紫色から青色になり完全に赤色の無くなったときを終点(注16)とする。別に白試験を行い亜鉛含有率はつぎの式によって算出する。

$$\text{亜鉛(\%)} = \frac{0.0006538(g) \times f \times [\text{EDTA 溶液滴定量}(ml) - \text{白試験値}(ml)]}{\text{試料}(g)} \times 100$$

上記計算式はM/100濃度のEDTA溶液使用の場合

注8) 試料は, つぎの表を標準としてはかりとる。

亜鉛含有量 (%)	試料はかりとり量 (g)
0.1 以下	5
0.1 ~ 0.5	3
0.5 ~ 2	1
2 ~ 5	0.5
5 以上	0.25

注 9) 本法ではすべてイオン交換樹脂を通した水を使用する。

注 10) このときの塩酸濃度は、約 2 N とする。

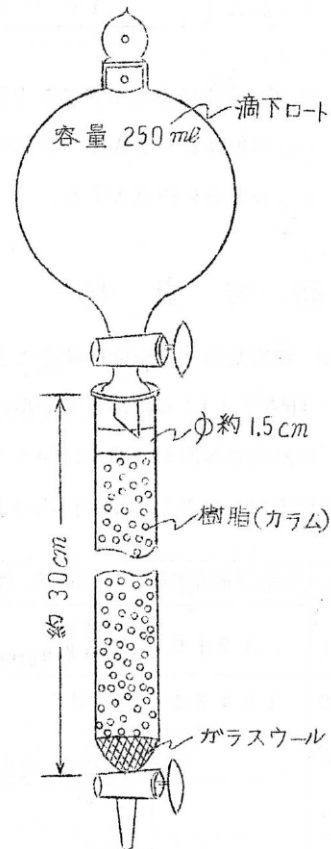
注 11) イオン交換樹脂柱の作り方

よく洗って第 1 図のように組立て、ビュレットの底部に少量のガラスウールを平らに詰め水を満たしておく。気ホウの入らないように注意しながら、あらかじめ清浄にし水で膨潤した約 20 ml の強塩基性イオン交換樹脂（例えば IRA-411）を水と共に流し込む。入れ終ったならばコックを閉じて樹脂を沈降させ、樹脂層の上面まで水位を下げる。つぎに水酸化ナトリウム溶液（10%）約 50 ml を毎分 5 ml の流速で通したのち、水約 50 ml を同じ流速で通して十分に洗浄後、塩酸（1+5）約 50 ml を同じ流速で通し樹脂を R-C 形として使用する。使用後の樹脂も同様に処理し、再生して使用する。尚樹脂柱の上面以下に水位を下げてはならない。

注 12) このときの液温は 20 ~ 40 °C とする。

注 13) 塩酸（1+5）洗浄液の使用量は、試料はかりとり量により、つぎの表の通りとする。

第 1 図



試料はかりとり量(g)	塩酸(1+5)使用量(ml)
0.25	400
0.5	500
1	600

注 14) 吸着, 洗浄, 溶離, 滴定が可能な範囲は, 亜鉛 0.1~5.0mg である。

注 15) 亜鉛含有量に応じて EDTA 標準溶液は, つぎの濃度のものを使用する。

亜鉛含有量 (mg/200ml)	EDTA 標準溶液 (M)
2 ~ 10	0.01
5 ~ 20	0.025
10 ~ 50	0.05

注 16) 完全に赤色が無くなり青色になって, しばらく放置すると再び紫赤色を呈し, この色は EDTA 標準溶液の過剰にも変色しないから注意を要する。一たん青色になった点を終点とする。

研究資料

1) 強塩基性イオン交換樹脂による亜鉛の吸着, 溶離について。

IRA-411 を使用して標準亜鉛溶液により吸着と溶離の実験を行った。

亜鉛標準溶液の各量をはかりとり液量 200ml, 塩酸濃度 2N として, 本文に準じて操作した。ただし塩酸洗浄液は 200ml として実験した結果が第 1 表である。

No	亜鉛採取量(mg)	実験条件	EDTA 滴定量(ml)	亜鉛実験値(mg)	相対誤差(%)
1	8216	溶離液 250ml/30min	4.86	8190	-0.32
2	16431	上に同じ	9.65	16380	-0.31
3		No.1 の 流下廃液を滴定	0.06	0.000	
4		No.2 の " "	0.07	0.000	
5	65724	溶離液 250ml/30min	3850	65708	-0.02
6		No.5 に溶離液 50ml/10min 追加	0.20	0.222	0.31

№	亜鉛採取量(mg)	実験条件	EDTA滴定量(ml)	亜鉛実験値(mg)	相対誤差(%)
7		№6に溶離液 50ml/10min 追加	0.09	0.034	0.37
8	16431	標準溶液そのまま	9.68	EDTA 1ml = 1.7098	
9		空実験溶離液 250ml/30min	0.07		

0.025M EDTA 1ml = 1.7098 (以下同じ)

№1~8の亜鉛実験値は№9の空実験値を差引いた値である。

IRA-411による吸着は6.5mg程度でも完全であるが溶離液は300ml以上を要する。

2) 妨害元素の影響について

ニッケル、コバルト、鉄、鉛、ヒ素の本文析法に対する影響を検討した結果が第2表である。

各試料液は液量200ml、塩酸濃度2Nとして本文に準じて操作した。

№	元素添加量(mg)	実験条件	EDTA 滴定量(ml)	亜鉛実 験値(ml)	備 考
1	$\text{Ni}^{2+}_{20}, \text{Co}^{2+}_{20}, \text{Fe}^{3+}_{50}$	塩酸洗浄液 200ml/20min	0.12	0.205	滴定溶液中に水酸化鉄の沈殿が認められBT変化
2	"	" 300ml/30min	0.03	0.051	溶液中に水酸化鉄の沈殿がわずかに認められる
3	$\text{Ni}^{2+}_{20}, \text{Co}^{2+}_{20}, \text{Fe}^{3+}_{50}$ Zn^{2+}_{16431}	" 200ml/20min	9.73	16636	№1に同じ
4	"	" 300ml/30min	9.58	16380	№2に同じ
5	$\text{Ni}^{2+}_{50}, \text{Co}^{2+}_{50}, \text{Fe}^{3+}_{50}$ Zn^{2+}_{16431}	" "	9.68	16551	№2に同じ
6	$\text{Ni}^{2+}_{50}, \text{Co}^{2+}_{50}, \text{Fe}^{3+}_{50}$ Zn^{2+}_{16431}	" 400ml/40min	9.58	16380	溶液中に水酸化鉄は認められない
7	Pb^{2+}_{187}	" "	0.05	0.085	Pb^{2+} は塩酸溶液に溶解している
8	$\text{Pb}^{2+}_{187}, \text{Zn}^{2+}_{16431}$	" "	9.57	16363	"
9	As^{3+} Zn^{2+}_{16431}	" "	9.52	16277	

№ 1, № 2, № 3 では塩酸洗浄液が不足のため鉄などが残留し、溶離液中に溶出してEDTA標準溶液を消費するとともにBTの変化を不明瞭にするので塩酸洗浄液400mlを最低使用量とすることとした。

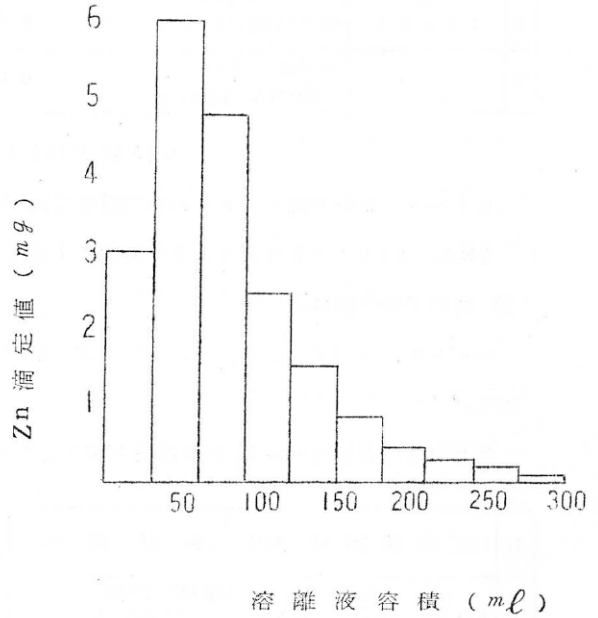
3) 溶離の検討

実際の鉱石試料について本文に準じて吸着、洗浄後、硝酸(1+150)300mlにより溶離を行い、流下液を30ml毎に分割して受け、そのおのおのについて亜鉛を定量した結果を第2図にヒストグラムです。

これにより硝酸(1+150)溶離液は300ml以上必要とするので本文では350mlを使用することとした。

4) 実際の鉱石試料による検討

第 2 図



第 3 表

№	Zn %		Cu %	Pb %	S %
	フクロンアン化カリウム 滴定法	イオン交換樹脂分離 EDTA滴定法			
1	1.29	1.22	1.140	0.07	2.425
2	8.09	7.78	0.61	3.95	
3	15.53	15.65			

上記の実験でフクロンアン化カリウム滴定法とイオン交換樹脂分離EDTA滴定法とはほぼ一致した結果を得たのでイオン交換樹脂分離EDTA滴定法は充分実用に供し得るものと思われる。

2.4 ポーラログラフ法

2.4.1 要旨 試料を塩酸および硝酸で分解し、蒸発乾固させ、塩酸に溶解し、アンモ

ニア水を用いて中和したのち、アンモニア水と塩化アンモニウムとをそれぞれ約1規定相当量加え、さらにゼラチン溶液を加えたのち容量を一定とする。その上澄液を乾燥口紙を用いてろ過し、ろ液の一定量を取り、常法によってポーラログラムを求め、亜鉛の波高を測定して亜鉛量を決定する。

2.4.2 試薬 アンモニア水(1+3)、精製水銀・窒素または水素ガス
塩化アンモニウムのアンモニア水溶液：塩化アンモニウム214gを水に溶解し、アンモニア水270mlを加え、水を用いて1ℓとする。

ゼラチン溶液(0.2%)：ゼラチン1gを約200mlの温水に溶解し、水を加えて500mlとする。腐敗しやすいからなるべく使用のつど調製する。

2.4.3 操作 試料(注17)をビーカー(容量200ml)にはかりとり、塩酸20mlおよび硝酸5mlを加えて砂浴上で加熱分解し、ほとんど蒸発乾固させ、ふたたび塩酸少量を加えて乾固する(注18)。わずかに冷却し、少量の塩酸を加えて可溶性塩を溶解させたのち(注19)水を用いてメスフラスコ(容量100ml)に移し入れ、充分にふりまぜ冷却しながらアンモニア水(1+3)を用いて中和し、さらに塩化アンモニウムのアンモニア水溶液25mlを加え、室温まで冷却する。これにゼラチン溶液(0.2%)5ml(注20)を加え、水を用いて正しく100mlとする。充分ふりまぜたのち静置し、その上澄液を乾燥口紙を用いてこしわけ、最初の数mlは捨てたのちのろ液をポーラロ用電解容器にとる。容器の底部を通る白金対極が浸る程度に水銀を加え電解容器の上部に滴下電極をとりつけ滴下電極の先端と静止水銀極面との間を約1cmに調節したのち、一定温度に保たれた恒温槽に電解容器を浸し、溶存酸素除去用のガス導入孔に長さ10~15cmのゴム管をとりつけ、このゴム管を窒素または水素ガス発生装置(注21)と接続し、窒素または水素ガスを数分間徐除に通じて電解液中の溶存酸素を追出す。溶存酸素を完全に追出したのちガス導入孔とガス出口をゴム管で接続して外気が容器内に入らないようにし、常法(注22)によって-1.0~-1.5V vs S, C, E間のポーラログラムをとり、亜鉛半波電位の位置(注23)にできた波高を測定し(注24)亜鉛量を算出する。(注25)(注26)

注17) 試料は亜鉛含有量に応じ、つぎの表を標準として採取する。

注18) 強熱を避け、乾燥する程度とする。

注19) 塩酸および硝酸で完全に分解しない試料の場合は可溶性塩を溶解させ温水ですすめてろ

亜鉛含有量(%)	採取量(g)
5.0以上	0.1
1.0~5.0	0.5
1.0未満	1.0

過し、残分を口紙とともに白金ルツボにうつし、灰化したのち少量の硫酸、フッ化水素酸を加えて加熱し、硫酸白煙を発生させる。冷却後少量の塩酸を加えて可溶性塩を溶解させ、始めの口液と合し、以下本文操作に従って処理する。また比較的多量に銅を含む場合は、常法により硫化水素ガスを通じて銅を分離し、過酸化水素水（3%）を用いて鉄を酸化したのち、以下の操作を行う。

注 20) 亜鉛の含有量の多い場合、あるいは試料の種類により亜鉛の波形が不良のときは 10 ml を加えるとよい。

注 21) 窒素または水素ガスは過マンガン酸カリウム溶液（2%）、塩化第二水銀溶液（飽和）、水酸化ナトリウム溶液（10%）、ピロガロールアルカリ性溶液（ピロガロール 5 g + 水 15 ml を 5~6 倍容量の水酸化カリウム 60% 溶液に混合）の各洗気ビンを通してのち電解容器に通ずるようにする。

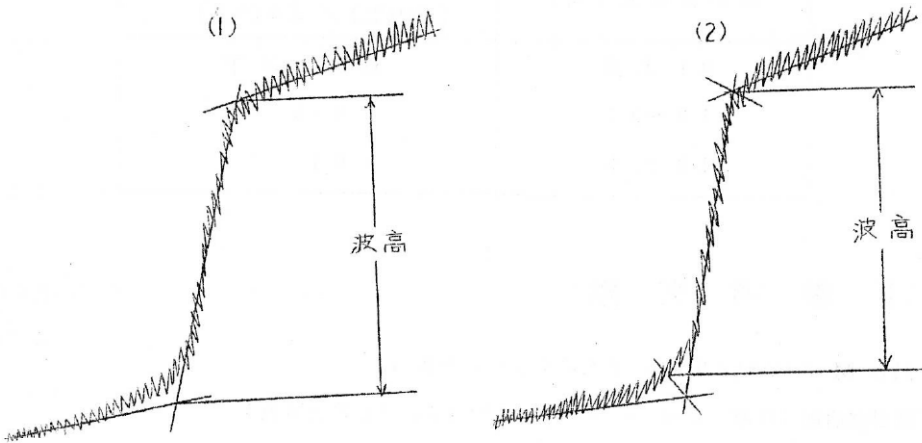
注 22) ポーラログラムをとる場合は通常つぎのとおり行う。

- a) 電解液の温度は常に一定（25℃）とし、その差は±1℃以内とする。
- b) 水銀滴下電極先端の内径は通常 $1/10$ mm 程度とし滴下速度は 3~5 秒に 1 滴とする。
- c) 還元波の高さは通常 20~30 mm が測定に都合がよく 10 mm 以下にならないようにポーラロの感度を調節する。

注 23) この方法による亜鉛の半波電位は約 $-1.4 \text{ V vs. S, C, E}$ で支持電解質の濃度その他の塩類の存在によって多少のずれを生ずることがある。

注 24) 波高のはかり方は通常つぎのとおりに行うのを標準とする。

残余電流および拡散電流のおのおの波の中心線を引き、つぎに半波電位の位置の曲線に切線を引き、これらを延長してそれぞれの交点を求め、この 2 点より電流軸に直角に線を引き、この両線間の距離をはかる。第 3 図(1) ただし波形により、前記の交点にできた角の二等分線と曲線との交点を起点とする方法によることができる。第 3 図(2)



注 25) 亜鉛の波高より亜鉛量を求めるには、つぎのいずれかの方法を用いる。

- a) 検量線を作成して求める。亜鉛およびコバルト含有量が微量で、鉄その他の成分を分析試料とほぼ同量含有する他の試料の一定量を数個はかりとり、本文操作に準じて処理し可溶性塩を溶解させたのち、それぞれ亜鉛標準溶液の既知量（通常分析試料中の亜鉛含有量と同量およびその上下とする）を加え、以下また本文操作に準じて処理し、亜鉛の波高を測定する。この波高と亜鉛添加量との関係直線を引き、さらに原点から平行線を引き検量線を作成する。これは水酸化鉄の沈殿に亜鉛の一部が吸着され、しかも亜鉛と共存する鉄の量によって吸着量も多少変わるため各試料中の鉄共存量に注意しなければならない。
- b) 試料数の少ない場合は初期標準添加法により求めることができる。試料の一定量をはかりとり本文操作に準じて処理し、可溶性塩を溶解させたのち水を加えて一定量にうすめ、これよりなるべく多量に等量を 2 個分取し、一方に亜鉛標準溶液の既知量（通常試料中の亜鉛予想含有量と同量がよい）を加え、以下は本文に準じて処理し、それぞれの亜鉛の波高を測定する。亜鉛を加えたための波高の増加と添加量とによって、試料中の亜鉛量を算出する。

注 26) 本法によれば鉄鉱石の場合普通含有する程度のお成分の共存は支障とはならない。

コバルトを含有する場合は亜鉛と重複する還元波を与え正誤差の原因となるので、つぎの表に示す許容範囲以上にコバルトを含有するときは本法は適用できない。

亜鉛含有量(%)	コバルトの許容範囲 〔Co(%) / Zn(%)〕
0.1 未満	約 0.2 以下
1.0 ~ 0.1	// 0.15 //
1.0 以上	// 0.1 //

3 参 考 文 献

JIS M 8124(1955) 鉱石中の亜鉛の分析方法

原田宗治郎：詳解 鉱物分析法 P. 110(1944) (共立出版)

JIS H 1311(1958) アルミニウム製品およびアルミニウム合金分析方法 P. 31

本田 雅健
垣花 秀武：イオン交換樹脂(1958) (広川書店)
吉野 諭吉

吉野 諭吉：分析化学講座 4-D イオン交換法(1957) (共立出版)
藤本 昌利

小玉 数信：分化, 4 627(1955)
蟹江 照行

上野 景平：キレート滴定法(1960) (南江堂)

JIS M 8228(1958) 鉄鉱石中の亜鉛分析方法 P. 122

石橋 雅義：ポーログラフ分析法(1956) (丸善)
藤永太一郎

