

化学課資料

102 (2)

No. 22

鉍石中の銅分析法

地質調査所技術部化学課

昭和36年12月

正 誤 表

◇ 鉍石中の銅分析法

| 頁, 行 | 誤 | 訂 正 |
|--------|-----------------|-----------------|
| 目次 | 9~12 | 9~13 |
| 2 下6 | 於冷 | 放冷 |
| 2 下3 | 流速 | 速流 |
| 9 上6 | 1~15mg | 1~1.5mg |
| 12 下2 | 580m | 580 |
| 15 第8回 | ジエチルジチオカルバミン酸銅塩 | ジエチルジチオカルバミン酸銅塩 |
| 16 上10 | 分解しがたい | 分解しがたい |
| 16 下7 | によりリクエン酸 | によりクエン酸 |

鉍石中の銅分析法

磯野 清

地質調査所技術部化学課

昭和36年12月

目 次

| | |
|---------------------------|------|
| 1. 総 論 ----- | 1 |
| 2. 分析方法 ----- | 2 |
| 2. 1. ヨード法 ----- | 2 |
| 2. 1. 1 硫化水素分離ヨード法 ----- | 2 |
| 2. 1. 2 チオ硫酸塩分離ヨード法 ----- | 4 |
| 2. 1. 3 アルミニウム板分離ヨード法 -- | 5 |
| 2. 2. 銅アンミン吸光光度法 ----- | 6 |
| 研究資料 1 ~ 7 ----- | 9~12 |
| 2. 3. ジエチルジチオカルバミン酸 | |
| 吸光光度法 ----- | 13 |
| 研究資料 8 ----- | 17 |
| 参考文献 ----- | 21 |

1 総 論

1.1. 分析法の種類

鉱石中の銅分析法としては、銅鉱石中の銅、あるいは他の鉱石に随伴する微量の銅などによって定量法が異なる。当所ではヒ素、アンチモンおよびビスマスなどを多量に含まない比較的含銅量の多い試料（0.5%以上）についてはヨード法、0.05～10%の範囲の単純な銅鉱石（ニッケル、コバルトなどの含有量の少ないもの）については銅アンミン吸光光度法、0.5%以下の微量についてはジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法を適用している。このほか銅の定量法では、電解法が古くから行なわれているが、この方法は精度はすぐれているが長時間を要する点で、近來鉱石への適用は特別な場合を除いて少ないようである。また少量の銅の定量法では、ポーラログラフ法も一般的に便利な方法であるが、当所ではむしろ銅イオン特有の色を利用した吸光光度法が便利で、銅についてのポーラログラフ法は用いることが少ない。依って本文では電解法とポーラログラフ法を省略した。なお今回第2版を作製するにあたり、微量銅定量法としてジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法を新たに追加し、又従来のヨード法についても、硫化水素分離法のほかに、チオ硫酸塩分離法およびアルミニウム板分離法を追加した。これによって鉱石中の銅について、含有量の多量より少量、痕跡に至るまでの定量法を完全にまとめ、又鉛、亜鉛などの分析法との関連性についても明らかにしたものである。

1.2 ヨード法について

JIS M 8121(1955)のヨード法では、チオ硫酸分離ヨード法およびアルミニウム板分離ヨード法の2種であるが、当所では硫化水素分離ヨード法を行なう場合が多いので、これを加えて何れもJIS法を基準とし当所法を加味して記述する。3方法の利害得失については、各項の備考にのべる。

1.3 銅アンミン吸光光度法について

銅塩にアンモニア水の過剰を加えて生ずる銅アンミン錯塩の青色を利用する吸光光度法で、JIS M 8121(1955)の吸光光度法を基準としてこれに当所法を加味して記述する。操作法でJISと多少相違する点について、備考(4)に指摘した。なお本法は比較的新らしい研究が多いので、参考としてJIS制定当時の資料から、必要と思われるものを研究資料として転載した。

1.4 ジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法について

アンモニア性でジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を加えて生じる銅の黄金色

を利用した吸光度法で、ニッケル、コバルト、マンガンなどの妨害元素は、EDTA溶液の添加で影響を除いている。微量の銅の定量に適し、たとえば銅アンミン錯塩による吸光度法で、着色を認め難いものなどに用いて便利である。本法の記述はJIS M 8218 (1957) 鉄鉱石中の銅分析法および JIS M 8238 (1957) マンガン鉱石中の銅分析法を基準とし、当所法を加味した。なお本法の妨害元素ニッケル、コバルト、マンガンに対するEDTAの抑制について、JIS制定当時の資料¹⁶29を、研究資料としてその要点を記載した。

2 分析方法

2.1 ヨード法 (ヨードメトリー)

2.1.1 硫化水素分離ヨード法

(1) 要旨 試料を硝酸および硫酸で分解して硫酸塩とし、ケイ酸などをこしわけたのち、硫化水素を通じて銅を硫化銅としてこしわけ、パイ焼後硝酸および硫酸処理を行なって硫酸銅とし、つぎに酢酸酸性とする。これにヨウ化カリウムおよびデンプン溶液を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定して銅を定量する。

(2) 試薬 i) 硫酸(1+1)および硫酸(1+10)。 ii) 硝酸および硝酸(1+1)。 iii) 硫化鉄および硫化水素発生用硫酸。 iv) 硫化水素飽和希塩酸(3+100)。 v) 炭酸ナトリウム溶液(2%)。 vi) 酢酸(1+3)。 vii) ヨウ化カリウム溶液(50%)。 viii) $\frac{N}{10}$ チオ硫酸ナトリウム標準溶液。 ix) デンプン溶液。 x) 塩酸(酸化鉄の場合、試料分解に用いる)。 xi) メタノールあるいはエタノール(同一試料から鉛を精度よく定量する場合に用いる)。 xii) ブロム水(滴定液中ヒ素、アンチモン混在の場合に用いる)。

(3) 操作 試料0.5~1gをビーカーにはかりとり、硫酸(1+1)10~15mlと硝酸15~20mlとを加え徐熱して分解し(注1)強熱して硫酸の白煙をじゅうぶんに発生させ、硝酸を完全に駆逐する。於冷後水50mlを加え、加温して可溶性塩を溶解したのち、常温に冷却し1~2時間放置後ちみつな口紙を用いて残サをこしわけ、冷硫酸洗液(1+10)でじゅうぶんに洗浄する(残サはケイ酸と硫酸鉛で鉛の定量に利用できる注2)。

口液は水を加えて約150mlとし煮沸したのち注3)直ちに硫化水素ガスの流速を10~15分間通じて硫化銅を完全に沈殿させる。沈殿は暫時静置のち口過し、硫化水素飽和塩酸(3+100)で迅速に洗浄する(口液は亜鉛、鉄などの定量に利用することがで

きる)。

沈殿は口紙ごと磁器ルツボに入れて徐々にパイ焼して酸化物とし、冷後少量の硝酸(1+1)を滴加し加温して溶解したのち、元のビーカーに洗い移す。これに硫酸(1+1)数滴を加え、徐熱して硫酸白煙を発生させ、ほとんど蒸発乾固させる。冷却後水20~30mlを加えて硫酸銅を加温溶解し注4)冷却後炭酸ナトリウム溶液(2%)を滴加し遊離酸を中和して微アルカリ性としたのち、酢酸(1+3)1~2mlを滴加して微酸性とする。これに水を加えて約50mlとしたのち、ヨウ化カリウム溶液(50%)3~5mlを加え注5)チオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて滴定し、終点に近づいたとき注6)指示薬としてデンプン溶液約5mlを注加して滴定し銅の含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{銅(\%)} = \frac{0.006354 \times f \times N / 10 \text{ チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量(ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

注1) 焼鉛または酸化鉛の場合は、硝酸の代わりに塩酸20mlを加え徐熱して分解後、硝酸5~10mlを追加する。

注2) 鉛含有量が微量の場合あるいは特に精度のよい定量を行なう場合には、硫酸鉛の溶解度を減少させるため、メタノールあるいはエタノールを約10ml加えて室温に静置する。この場合冷硫酸洗液(1+10)にもメタノールあるいはエタノールを10%混じて用いる。これらは鉛を同一試料から定量する場合の問題で、銅の定量には関係ない。

注3) 鉛を完全に分離するため注2)によりメタノールあるいはエタノールを使用した場合は、口液を暫時煮沸してメタノールあるいはエタノールを揮散させたのち、熱水を加えて約150mlとする。

注4) 溶液中に3価のヒ素、アンチモンが混在すると、つぎの操作でヨウ素との間に反応を起し滴定を妨害する。しかしあらかじめブロム水で酸化しておけば、除去しなくても影響はない(As^{5+} , Sb^{5+} は $\text{pH} > 3.2$ で I^- を酸化しない)。すなわち最後の硫酸銅溶液にブロム水約5mlを加え、加熱して過剰のブロムを駆逐したのち、冷却後炭酸ナトリウム溶液の適量でわずかに塩基性炭酸銅の沈殿を生ずるに至らしめ、これに希酢酸を加えてわずかに酸性とし以下本文の通り操作する。

注5) 含銅量の少ないときは、ヨウ化カリウムによる反応がおそいから、十分にふりませたのち滴定する。含銅量が多いときは反応が早く、遊離したヨウ素は揮散しや

すいから、すみやかに滴定する。とくに夏期高温のさいは通常流水を用いて冷却後、ヨウ化カリウムを加える。なお滴定のさいは、揮発を防ぐためビーカーより三角フラスコが望ましい。

注6) 鉛、水銀、銀、ビスマスなどが混在する場合は、滴定を妨害しないが、黄色あるいはカッ色乳液となるから、指示薬を早めに注加する。

備考1) 硫化水素分離ヨード法の利点は、硫化銅をろ過したロ液を亜鉛、鉄などの定量に利用することができる。なおケイ酸、鉛などは、銅を分離する以前に残サとしてろ別されているので、この方法によるときは、1試料から数成分を系統的に分離定量できる。

2.1.2 チオ硫酸塩分離ヨード法

(1) 要旨 銅の分離にチオ硫酸ナトリウム溶液を用いる方法で、その他は2.1.1と同様で銅を定量する。

(2) 試薬 i) 硫酸(1+1)および硫酸(1+10)。 ii) 硝酸および硝酸(1+1)。 iii) チオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)。 iv) 炭酸ナトリウム溶液(2%) v) 酢酸(1+3)。 vi) ヨウ化カリウム溶液(50%)。 vii) チオ硫酸ナトリウム標準溶液。 viii) デンプン溶液。 ix) 塩酸(2.1.1(2)x)参照)。 x) メタノールあるいはエタノール(2.1.1(2)xi)参照)。 xi) ブロム水(2.1.1(2)xii)参照)。

(3) 操作 試料を硝酸および硫酸で分解して硫酸塩とし、ケイ酸、硫酸鉛などをこしわけるまで2.1.1(3)と同様である。ただし残サは温水で十分に洗浄する(もしこのさいの残サを鉛定量に利用する場合は、2.1.1(3)のように冷硫酸洗液(1+10)で洗浄しなければならぬ)。

ロ液は水を加えて約200mlとし、チオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)を徐徐に加えて注7)黄カッ色乳液とし、徐熱して静かに煮沸を続け、硫化銅の沈殿を熟成させ注8)母液を透明としたのち、ただちにこしわけ温水を用いて洗液に酸性が消失するまで十分に洗浄する。ろ紙および沈殿は漏斗から取り出し、磁器ルツボに入れ徐徐にパイ焼させ酸化物とし、以下の操作は2.1.1(3)により行なう。

注7) チオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)を徐徐に加えると、はじめは鉄イオンが還元され、つぎに白色沈殿を生じ、次第に黄カッ色に変わる。含銅量が少ない場合は白色沈殿が黄色をおびたときに注加をやめ、多い場合は黄カッ色に変わったのち、さら

に5~10 mlを加える。

注8) 含銅量が多く細かな沈殿を生じたときは、さらに5~10 mlのチオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)を加えて煮沸を続ける。

備考2) チオ硫酸塩分離ヨード法は、チオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)を弱硫酸性溶液に加えて煮沸し、銅を硫化第一銅として沈殿させる方法で、銅の分離法としては最もすぐれた方法といわれている。すなわち本法では口過、洗浄が容易(温水にて可)である点、硫化水素による硫化第二銅の膠質沈殿を硫化水素水で洗浄するに比し、まさっている。欠点としては、硫化銅を口過した口液は、亜鉛、鉄などの定量に利用は好ましくない。しかしはじめに口別されたケイ酸および硫酸鉛の残さは、希硫酸あるいはアルコール含有希硫酸で洗浄すれば、鉛の定量に利用できる。ただしこのさい洗液の使用量が多いと、口液の硫酸濃度が高まりすぎて、チオ硫酸塩による銅の分離は失敗に終わることがある。このような場合にはあらかじめ洗浄水の中和に相当するアルカリを加えて液量も300 ml位まで希釈すると成功する。

2.1.3 アルミニウム板分離ヨード法

(1) 要旨 銅の分離にアルミニウム板を用いる方法で、その他は2.1.1と同様である。

(2) 試薬 i) 硫酸(1+1)および硫酸(1+10)。 ii) 硝酸および硝酸(1+1)。 iii) アルミニウム板:厚さ約1.5 mm,巾25 mm,長さ50~80 mmのもので銅を含まないものとする。 iv) 硫化鉄および硫化水素発生用硫酸。 v) 炭酸ナトリウム溶液(2%)。 vi) 酢酸(1+3)。 vii) ヨウ化カリウム溶液(50%)。 viii) $\frac{N}{10}$ チオ硫酸ナトリウム標準溶液。 ix) デンプン溶液。 x) 塩酸(2.1.1(2)x)参照)。 xi) メタノールあるいはエタノール(2.1.1(2)xi)参照)。 xii) ブロム水(2.1.1(2)xii)参照)。

(3) 操作 試料を硝酸および硫酸で分解して硫酸塩とし、ケイ酸、硫酸鉛などをこしわけたのち、冷硫酸洗液(1+10)で洗浄するまで、2.1.1(3)と同様である。

口液は温水を用いて100~150 mlとし、U字形に折りまげたアルミニウム板を投入、時計ザラでおおい静かに煮沸を続けて注9)還元し、溶液を無色とする。時計ザラおよびビーカーの内側を洗い、約5分間煮沸を続けたのち、飽和硫化水素水20~30 mlを加え、温所に静置して母液を透明とする。析出銅などはデカンテーションによって温水を用いて数回洗浄後注10)口紙を用いてこしわけ、温水を用いて硫酸が消失するまでじゅうぶんに洗浄する。口紙中の析出銅などは元のビーカーに洗い落としたのち、硝酸と飽和ブロム

水との等容混合液少量を加えて溶解し、口紙およびアルミニウム板に付着したものは、硝酸を滴加して溶解し主液に合併する。硫酸(1+1)数滴を加え徐熱して蒸発乾固し、以下の操作は2.1.1(3)により行なう。

注9) 煮沸中液量が減じ70~80mlとなったときは、温水を用いて100~150mlとする。

注10) 折出銅は酸化されて溶解するおそれがあるから、透過度の高い口紙を用いる。

備考3) アルミニウム板分離ヨード法はアルミニウム板の還元により硫酸性溶液から銅を折出させる方法で、アルミニウム板の純度の高いものを用いれば、便利な方法である。しかしここに折出する金属銅は、空気によって極めて酸化されやすいので迅速に口過しても、口液中に微量の銅を含んでいる場合が多い。そのため本法は、硫化水素水の併用を行なうのである。なお操作中に多少気になる点は、折出した金属銅(銅以外のものも折出する)が一部アルミニウム板に密着したような場合、これを硝酸にとかして主液に加える操作である。欠点としては、このさいの口液はアルミニウム塩を多量に含むので、亜鉛、鉄などの定量に利用することは好ましくない。しかしはじめに口別した硫酸鉛の残サから鉛の定量は差支えない。

2.2. 銅アンミン吸光光度法

2.2.1 要旨 試料を硫酸および硝酸で分解し強熱して硫酸の白煙を発生させ、水で可溶性塩を溶解後、塩化アンモニウムとアンモニア水とを加え鉄などを沈殿させたのち、乾燥口紙でこしわけ口液について吸光度を測定して銅を定量する。

2.2.2 試薬 i) 硫酸(1+1)。 ii) 硝酸。 iii) 塩酸(試料の分解不完全のとき用いる)。 iv) 塩化アンモニウム溶液(25%)。 v) アンモニア水。 vi) 標準銅溶液の調製：電気銅地金2gをビーカーに正しくはかりとり、水でうるおし硝酸(1+1)25mlを加えて加温溶解したのち、硫酸(1+1)15mlを加え加熱して硫酸の白煙をじゅうぶんに発生させる。放冷後水約50mlを加え加温して塩類を溶解し室温に冷却したのち、1ℓのメスフラスコにうつし入れ水で定容としよくふりまぜる(1ml=2mg Cu)。

2.2.3 操作 試料0.5~2g(注11)を低型ビーカー(容量100ml)にはかりとり、硫酸(1+1)10mlと硝酸15~20mlとを加え徐熱して分解し、溶解不完全のときは塩酸の適量を加えて溶解を完了させ、さらに加熱をつづけて硫酸の白煙をじゅうぶん

に発生させる。放冷後水約20 mlを注意して加え、加温して可溶性塩を溶解し、これに塩化アンモニウム溶液(25%)20 ml(注12)を加え、アンモニア水をふりまぜながら注加して中和の直前までとし、室温に冷却する(注13)。これにアンモニア水を加えて微アンモニア性としたのち(注14)さらに10 mlを加え(注15)メスフラスコ(容量100 ml)にうつし入れ、水で定容としよくふりまぜる。上澄み液を乾燥口紙でこしわけ、口液(注16)の適量を光電光度計のセルにとり、波長約580 m μ あるいは610 m μ を用いて吸光度を測定し(注17)、あらかじめ作成してある検量線(注18)から銅の含有率を決定する。

注11) 銅の量が1 mgから100 mgの範囲内にあるようにはかりとる。ただし試料中のニッケルおよびコバルトの総量は3 mg以下でなければならない(研究資料(1)参照)。

注12) アンモニウム塩類の吸光度に対する影響は、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの順で硫酸アンモニウムの影響が一番少ない。しかし一般に溶液の処理には、塩化アンモニウムを用いる場合が多いので JIS では、塩化アンモニウム溶液(25%)20 ml添加が取入れられた(研究資料(2)参照)。

注13) このさい相当発熱するので、このままアンモニア水の注加を続行すると、鉄の沈殿に銅の吸着される恐れがあるので、冷却する(研究資料(3)参照)。

注14) 試料中にマンガン10 mg以上を含む場合は、なお数滴のアンモニア水を加え弱アンモニア性としたのち、過酸化水素水(3%)5~10 mlを徐徐にふりまぜながら加えて、マンガンの沈殿を完成させる。つぎにアンモニア水10 mlを加え、以下の操作を行なう。このさい注意すべきは過酸化水素水の注加で、ふりまぜながら徐徐に滴加することが必要で、一度に加えると、揮発する部分が多くて反応がじゅうぶんに液中で行なわれない。これが確認法としては、過酸化水素水を加えよくふりまぜ、つぎに静置して沈殿を沈降させたのち、上澄み液に1滴の過酸化水素水を滴加して変化をみる。このさいカッ色の濁りを生じたら、過酸化水素水不足の証拠である(研究資料(4)参照)。

注15) 波長610~630 m μ で吸光度を測定する場合(注18)参照)の塩化アンモニウムとアンモニア水の添加は、正確に加えなければならない(研究資料(2)および(5)参照)。

注16) 測定は通常口過後ただちに行なうものとし、口過後放置する場合には密セ

した容器に保存する(研究資料(6)参照)。

注17) 銅アンミン錯塩の吸収の強さおよび極大点は、アンモニア水の濃度によって異なるが、波長580 m μ に等吸収点があるので、この波長で測定する場合は、アンモニア水の濃度による影響は最低となる。また吸収の極大点は波長610~630 m μ 付近であるが、フィルター式光度計を使用する場合で580 m μ 付近で測定できない場合には、610~630 m μ に主波長を持つフィルターを使用するとよい(研究資料(7)参照)。

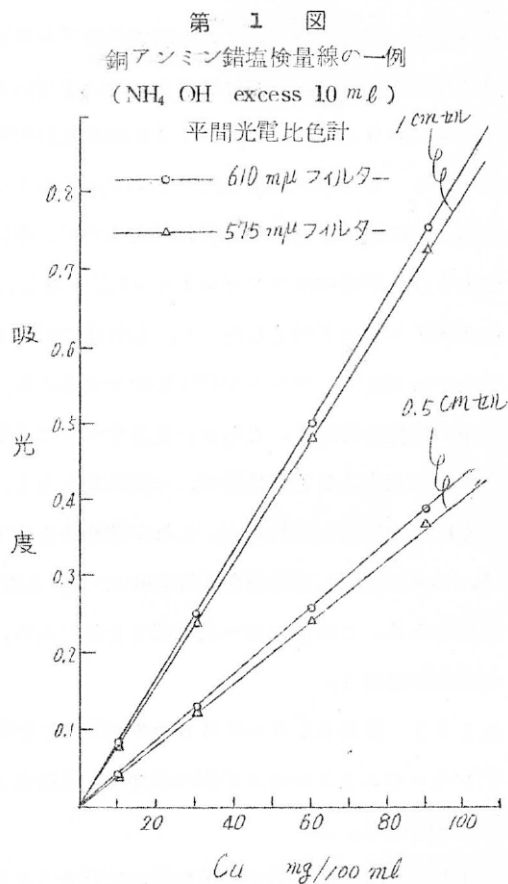
注18) 検量線の作成：標準銅溶液を銅として0~100 mgとなるように段階的に数個のメスフラスコ(容量100 ml)に分取し、本文に準じて塩化アンモニウム溶液(25%)20 ml添加以後の操作を行ない吸光度を測定し、銅量と吸光度との関係線を作成する。検量線の1例を第1図に示す(ほとんど直線である)。

備考(4) JIS法と当所法との

相違点は、つぎのようである。

(i) JIS法では、アンモニア水を滴加して中和する操作などをメスフラスコ中で行なっているが、当所法では試料を分解した低型ビーカー(容量100 ml)内でそのまま行ない、アンモニア水10 mlを過剰に加えたのち、メスフラスコ(容量100 ml)にうつしている。

(ii) 試料にマンガンを含有する場合、JIS法ではマンガン10 mg以上を含むときは、微アンモニア性としたのち、過酸化水素水(3%)5 mlを加え約5分間煮沸しマンガン沈殿させ以下……となっているが、当所法では弱アンモニア性とし、ふりませながら過酸化水素水を滴加してマンガンの沈殿を完成させている

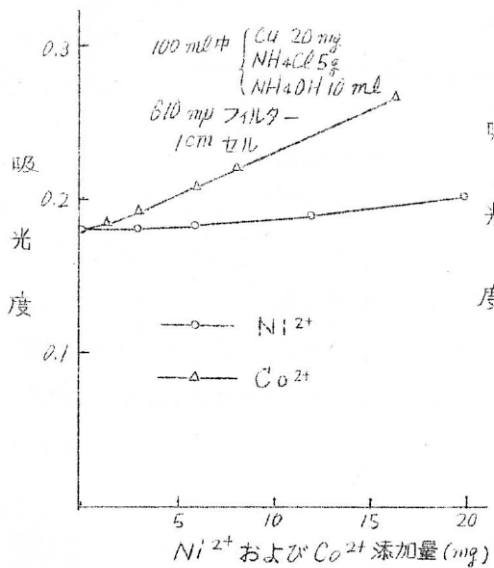


(煮沸しない)。この方法は多量のマンガンが存在しても可能である。

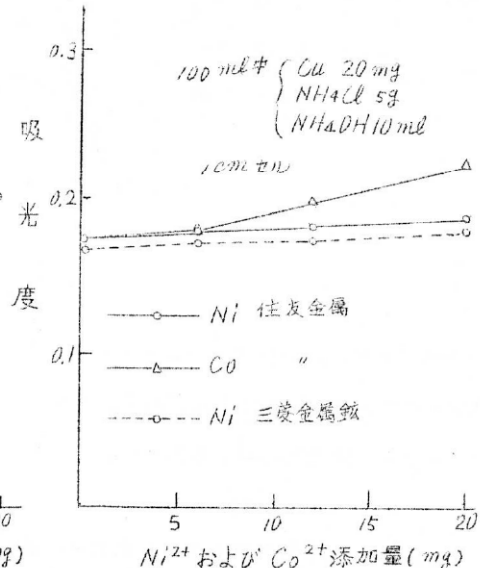
研究資料(1) 銅アンミン吸光度法にニッケルおよびコバルトの影響について

J I S M 8 1 2 1 (1 9 5 5) 制定審議のさい、ニッケル、コバルトの影響について、筆者の提出した資料、住友金属鉱山別子鉱業所および三菱金属鉱業KKが提出した資料がある。まづ筆者の資料では第2図に示す如く、ニッケルは100ml中約5mg、コバルトは100ml中1~15mgまでの存在は許容し得るという結果が示されている。つぎに住友金属および三菱金属の資料では第3図の通りで、ニッケルについては両社とも100

第 2 図
Ni²⁺Co²⁺の影響(I)



第 3 図
Ni²⁺Co²⁺の影響(II)

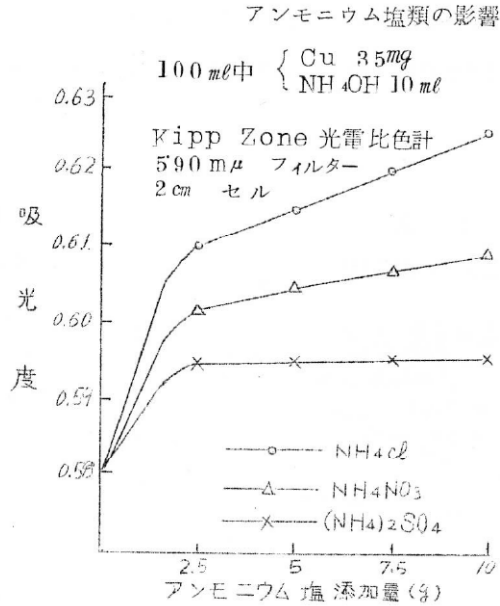


ml中3 mgまで、コバルトについては住友金属では100ml中3 mgまで影響しないと報告されている。当所の結果と多少異なる点については、住友金属では吸光度測定に日立製EP0-A型光電光度計、フィルターはオレンジ色ゼラチンフィルター(最高吸収606 mμ)、三菱金属では平間光電比色計、フィルターは東芝製VR3B、IRO-1Aの組合わせたものを使用しているため、それらの相違と思われる。JISではこれらの資料より安全度を見越して、ニッケルおよびコバルトの総量を3 mg以下と規定した。

研究資料(2) アンモニウム塩の吸光度に対する影響

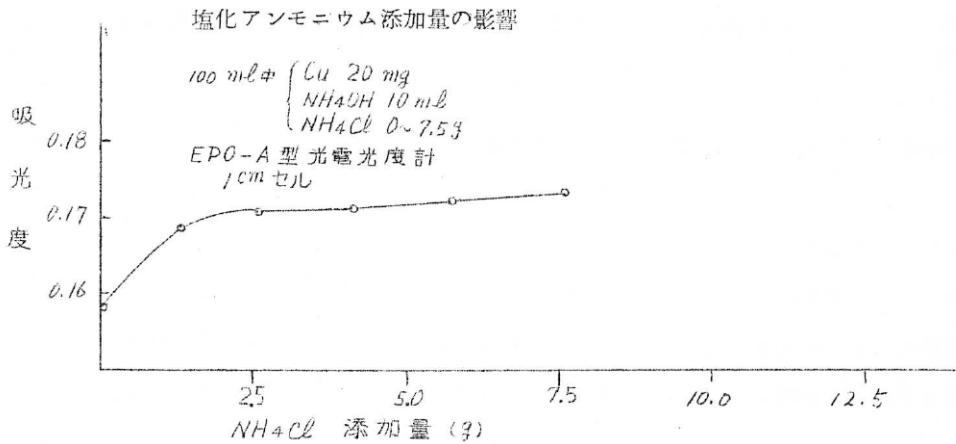
三井金属東京研究所提出のJ I S委員会資料によれば、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの吸光度に対する影響は、第4図のようである。

第 4 図



第4図によれば、塩化アンモニウムの影響が一番大きく、つぎが硝酸アンモニウムで硫酸アンモニウムは影響がほとんどわずかである。なお住友金属鉱山別子鉱業所提出の塩化アンモニウムの吸光度に対する影響を第5図に示す。

第 5 図



研究資料(3) Fe, Zn, Cd, Bi, Sb, As, Sn, Pbの影響

本文の操作(中和の直前冷却する)によるときは、Feに対する影響のないことは、J I S 専門委員会の各所の提出資料により一致している。筆者の実験でも $56 \text{ mg Fe} / 100 \text{ ml}$ から $560 \text{ mg} / 100 \text{ ml}$ までの実験ではほとんど影響をみとめなかった。Zn, Cdについては、住友金属鉱山別子鉱業所の資料により、各 $500 \text{ mg} / 100 \text{ ml}$ まで実験し影響がない。Bi, Sb, As, Sn, Pbについては、三菱金属鉱業KKおよび住友金属鉱山別子鉱業所の資料により、Feの共存において別すれば各 $100 \text{ mg} / 100 \text{ ml}$ まで影響がない。

研究資料(4) Mnの影響を除く処理法の検討

筆者は多量のMnの処理法として過酸化水素水を用い、つぎのような実験を行なった。すなわち、Cu, Fe, Mnを含む種種の合成試料液をつくり、それぞれに塩化アンモニウム 5 g 、硫酸(1+1) 10 ml を加え、つぎにアンモニア水をふりまぜながら中和の直前まで加え、このさいの発熱を冷却したのち、ふたたびアンモニア水を加えて弱アルカリ性とする。これに過酸化水素水(6%) $5 \sim 10 \text{ ml}$ をふりまぜながら極めて徐々に滴加してMnを沈殿させたのち(煮沸しない)、アンモニア水 10 ml あるいは 20 ml を過剰に加え、以下本文によりCuを定量した結果をAとし、同様にして過酸化水素水を加えたのち、煮沸し、つぎに冷却し、以下Aと同様にして定量した結果をBとし、両者を比較した結果は第1表の通りである。(610 μ 平間光電比色計)。第1表によれば、Mnが多量に

第 1 表

| No. | 添加 Cu量 | 添加 Fe量 | 添加 Mn量 | 測 定 Cu 量 | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | | | A (煮沸しない) | | B (煮沸) | |
| | | | | NH ₄ OH 10ml | NH ₄ OH 20ml | NH ₄ OH 10ml | NH ₄ OH 20ml |
| 1 | 30 mg | 110mg | 35mg | 30.2 mg | 30.5 mg | 30.1 mg | 30.0 mg |
| 2 | " | " | 100 | 30.0 | 29.7 | 29.5 | 29.5 |
| 3 | " | 280 | 280 | 30.0 | 29.9 | 29.7 | 28.1 |

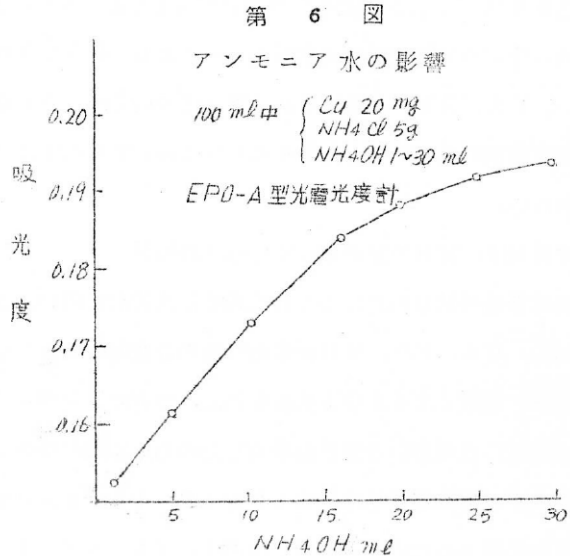
ある場合でも冷液で過酸化水素水をじゅうぶんふりまぜながら加えれば、Mnは完全に沈殿し且つ吸着もほとんどないように思われる。

研究資料(5) アンモニア濃度の吸光度におよぼす影響

住友金属鉱山別子鉱業所提出のJ I S 委員会資料によれば、アンモニア水の濃度と吸光

度の関係は第6図のようである。第6図によれば、アンモニア水の過剰10mlではまだ上昇の途中であり、20mlでもゆるやかな上昇線を示している。それゆえ20mlが標準であるが操作上は全液量の都合などで、筆者は10mlが適当と考える。

研究資料(6) 退色の防止
 比色すべきアンモニア性銅溶液を、ビーカーに入れて放置すれば退色する。これはアンモニアの蒸散によるもので、共セン付フラスコ内に密センして貯えれば、退色は防止できる。これに関するデータとして住友金属鉱山別子鉱業所提出のJIS委員会資料は、第2表のようである。



第2表 (吸光度の減少)

| Cu mg | 容 器 | 直後測定値 | 30分後 | 60分後 | 120分後 | 1夜放置後 |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 20 | フラスコ | 0.167 | 0.167 | 0.167 | 0.167 | 0.167 |
| 〃 | ビーカー | 0.167 | 0.164 | 0.162 | 0.158 | 0.102 |
| 50 | フラスコ | 0.424 | 0.423 | 0.423 | 0.423 | 0.423 |
| 〃 | ビーカー | 0.423 | 0.420 | 0.419 | 0.409 | 0.327 |
| 100 | フラスコ | 0.872 | 0.872 | 0.872 | 0.870 | 0.870 |
| 〃 | ビーカー | 0.867 | 0.860 | 0.854 | 0.830 | — |

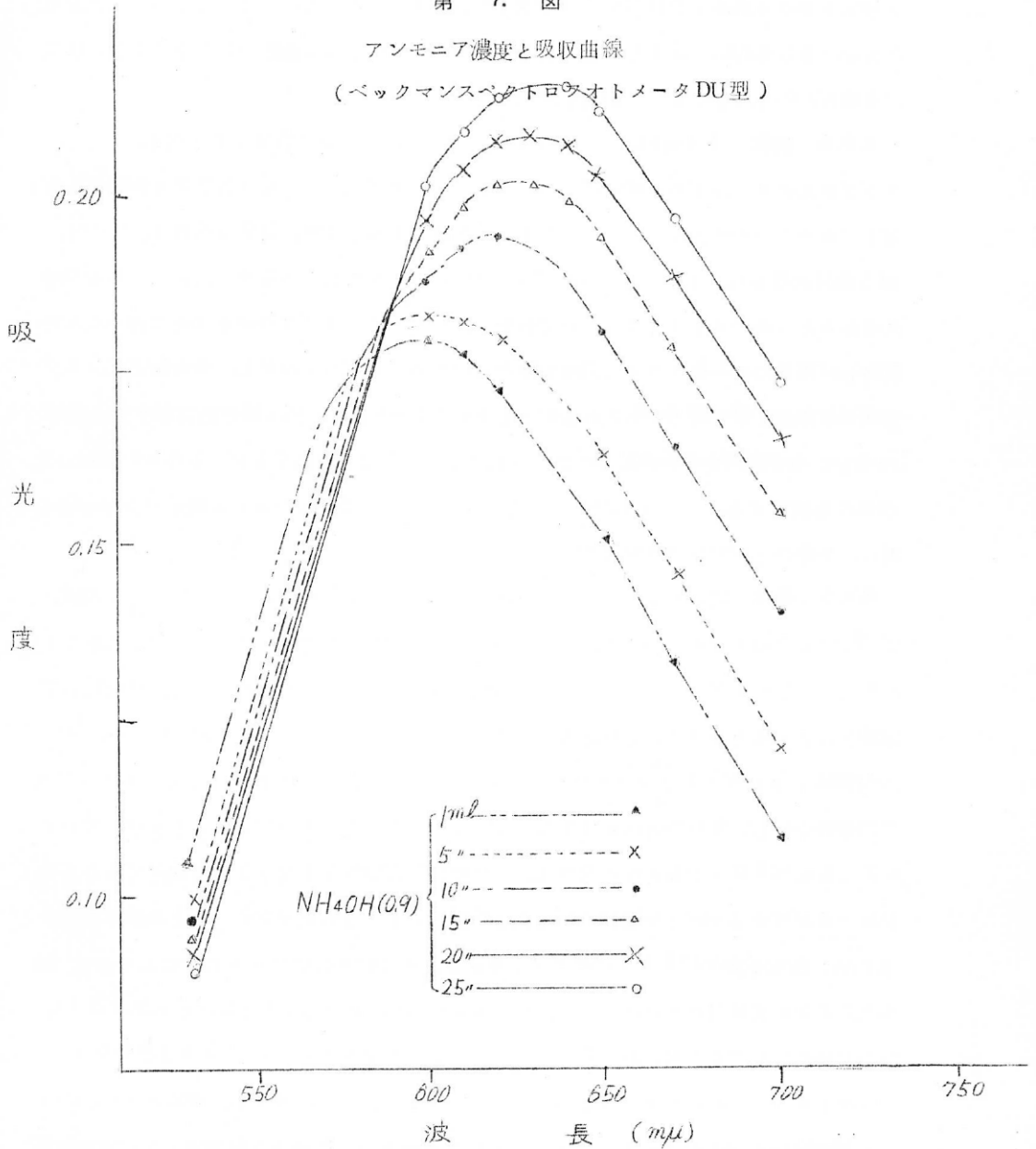
備考 : ビーカーは低型100ml、アンモニア水の過剰は10ml

研究資料(7) アンモニア濃度と吸収曲線

住友金属鉱山別子鉱業所提出のJIS委員会資料によれば、アンモニア水の種々の量の存在で、銅アンミン錯塩の吸収曲線を測定した第7図がある。第7図によれば、580 mμで測定すればアンモニア水の量は10mlでも20mlでもよいということがいえる。

第 7. 図

アンモニア濃度と吸収曲線
(ベックマンスペクトロフォトメータ DU 型)



2.3 ジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法 (DDC法)

2.3.1 要旨 試料を塩酸で分解し、硝酸で酸化したのち、一定量を分取し、クエン酸

を加えアンモニア水で中和し、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 溶液でニッケル、コバルトおよびマンガンなどの影響を除いたのち、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (DDC 溶液) を加えてジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色を発色させ、さらに四塩化炭素を加えてよくふりませ、銅による黄金色の錯塩を抽出した四塩化炭素相の吸光度を測定し、銅量を決定する。

2.3.2 試薬 ⅰ) 塩酸。 ⅱ) 硝酸。 ⅲ) クエン酸溶液 (20%)。

ⅳ) ブロムチモールブルー指示薬。 ⅴ) アンモニア水。 ⅵ) EDTA 溶液 (1%)

ⅶ) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (1%) (略、DDC 溶液)。

ⅷ) 硫酸銅標準液 ($1\text{ml}=10\text{ }\mu\text{g Cu}$) はつぎのようにして調製する。純銅 1g を正確にはかりとり硝酸 (1+1) 20ml で分解し、硫酸 (1+1) 20ml を加えて静かに加熱蒸発し、硫酸白煙を発生させて硝酸を駆除したのち、しばらく冷却し、水を加えてメスフラスコ (容量 1 l) にうつし入れ定容とし $1\text{ml}=1\text{ mg Cu}$ の標準原液を調製する。使用のつどこの標準原液を必要量だけ水で正しく 100 倍にうすめて $1\text{ml}=10\text{ }\mu\text{g Cu}$ の標準液を調製する。ⅸ) 四塩化炭素。ⅹ) 塩素酸カリウム (試料がマンガン鉱の場合、多量のマンガンの除去に用いる)。

2.3.3 操作 試料 0.2g をビーカーにはかりとり、試料が鉄鉱のような酸化鉱の場合は、塩酸 10ml を加え、静かに加熱して分解し、硝酸 2ml を加え、加熱して鉄をじゅうぶんに酸化する (注 19)。冷却後メスフラスコ (容量 100ml) にうつし入れ、水を用いて定量としよくふりませる。これより正確に 5ml を分液漏斗 (容量 100ml) にとり、クエン酸溶液 (20%) 10ml およびブロムチモールブルー指示薬を数滴加えてアンモニア水で正確に中和し、EDTA 溶液 (1%) $5\sim 10\text{ml}$ を加え、1分間よくふりませ、アンモニア水 5ml (注 20) を加えて冷却する。これに DDC 溶液 (1%) 1ml を加えてふりませ、ジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色を発色させる。さらにマンガンなどの影響を避けるため、四塩化炭素 (注 21) (注 22) 10ml を加えて約 3分間じゅうぶんにふりませ、四塩化炭素相を光度計のセルにうつし、波長 $430\text{ m}\mu$ における吸光度をはかり (注 23) あらかじめ作成してある検量線 (注 24) を使って銅含有率を決定する (注 25) (注 26)。

注 19) 試料がマンガン鉱の場合には、つぎのように処理する。試料 0.2g に塩酸 10ml を加え、静かに加熱して分解し、硝酸 20ml を加え引き続き加熱煮沸して塩素を駆除する。つぎに塩素酸カリウム 1g を加えてマンガンを二酸化マンガンとなし、少量の水を用いてうすめろ過する。冷却後ろ液をメスフラスコ (容量 100ml) にうつし入

れ定容とし、以下本文による。また試料が硫化鉱の場合は、硝酸(1+1)10~20 mlを加え徐々に加熱して完全に分解する。

注20) アンモニア水5 mlを過剰に加えてpHを9~12に調節してから、DDC溶液を加えるようにすればよい。

注21) 四塩化炭素相をとり出してから、ふたたび四塩化炭素10 mlを加えて1分間ふりませ、四塩化炭素相に黄金着色がないことを確かめるがよい。黄金着色を認めるときは、その吸光度を測定して銅量を求め、加算しなければならない。

注22) 四塩化炭素相に水その他のために濁りを生じた場合には、乾燥口紙を用いて口過し、その口液を用いる。なお四塩化炭素に抽出されたジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色は、少なくとも1時間は安定である。

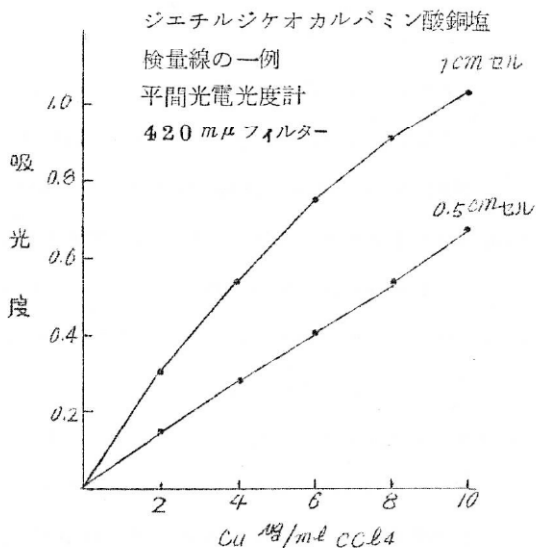
注23) 吸光度測定の対象液には、四塩化炭素を用いる。

注24) 検量線の作成は、つぎのようにする。硫酸銅標準液(1 ml=10 μg Cu) 1~5 mlを分液漏斗(容量100 ml)にとり、クエン酸溶液(20%) 10 mlおよびブロムチモールブルー指示薬数滴を加え、アンモニア水で中和し、さらにその過剰5 mlを加え、ふりませて冷却後DDC溶液(1%) 1 mlを加え、以下2.3.3に準じて操作して検量線を作成する。検量線の1例を第8図に示す。

注25) 使用済みの四塩化炭素は、その500 mlにつき乾燥用塩化カルシウム10 gを加えてふりませ、口液を蒸留フラスコに入れ、湯浴上で加温して75~76°Cの留分を回収する。もしその留分が水のために濁っているときは、少量の乾燥用塩化カルシウムを加えてよくふりませ、透明としたのち口紙を用いて口過し、繰返し使用することができる。

注26) 蒸留水中には、しばしば微量の銅を含むものがある

第 8. 図



から、注意を要する。イオン交換樹脂による純水、あるいはガラス器具による再蒸留水の使用が望ましい

備考5) 2.3.3の操作は銅含有量0.05~0.5%の試料に適する。

備考6) 銅含有量0.005~0.05%または0.5~1.0%の試料については、つぎのように試料溶液を分取し、四塩化炭素使用量を加減すればよい(第3表)。

第 3 表

| 銅含有量(%) | 試料溶液分取量(ml) | 四塩化炭素使用量(ml) |
|----------------|-------------|--------------|
| 1.0未満 0.5以上 | 5 | 20 |
| 0.05未満 0.005以上 | 50 | 10 |

備考7) 酸で分解しがたい試料については、つぎの操作による。試料を酸処理したのちろ過し、少量の温水で洗浄し、残分は白金ルツボにうつして強熱灰化し、冷却後、少量の硫酸(1+1)およびフッ化水素酸(40%)5mlを加えて加熱し、ケイ酸を揮散させる。つぎにピロ硫酸カリウム2gを加えて融解し、少量の温水で処理したのち主液に合わせ、以下本文に従う。

備考8) 鉄鉱石中にはニッケル、コバルトは普通不純物として微量に含まれている程度であるから、この場合にはEDTA溶液の添加操作は省略してもよいが、ニッケル、コバルト含有量不明の試料では省略してはならない。なおニッケル、コバルトのある場合、EDTAの代りにジメチルグリオキシムアルコール溶液(1%)1ml加え、生成した沈殿をろ過し口液について行なってもよい。しかしニッケル、コバルトの含有量がやや高くなると、ジメチルグリオキシムアルコール溶液処理を行なっても、常に高値を与えることが解った。EDTA溶液の方がまさっている(研究資料(8)参照)。

備考9) DDC吸光光度法の妨害元素はニッケル、コバルト、マンガン、鉄、ビスマスであるが、本法によりリクエン酸とEDTAを加えたアンモニア性では、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄は抑制できるが、ビスマスは銅と共に抽出されて銅とビスマスの含量が得られる。この場合別試料で同様にしてシアン化カリウム溶液の適量を添加すると、銅も抑制されてビスマスのみ定量され、差引によって銅の定量も可能であるが、鉄、マンガン、銅などにはビスマスの存在は稀のようである。しかし硫化鉄中の微量銅定量の場合には、ビスマスの含有も考えられるので、このような場合はむしろ銅アンミン吸光光度法の口液を利用した方が、便利である。操作はつぎのように行なう。

銅アンミン錯塩の溶液を乾燥口紙でろ過したロ液（ビスマスは鉄と共に除かれて、ロ液中には存在しない）で銅の青色を認め難い場合は、適量を正確に分液漏斗にとり、pH調節のため塩酸（1+1）で中和したのち、EDTA溶液（1%）5~10 mlを加え、1分間よくふりませ、アンモニア水5 mlを加えて冷却する。これにDDC溶液（1%）1 mlを加えてふりませ、以下2.3.3の操作で銅量を決定する。

研究資料(8) ジメチルジオカルベミン 酸吸光光度法の妨害元素抑制について

JIS M 8218 (1958) 鉄鉱石中の銅の分析方法、およびJIS M 8238 マンガン鉱石中の銅分析方法、制定審議のさい、八幡製鉄所管理局第三部第一検定課（実験者、大槻、村田）より提出された資料6.29は、妨害元素Ni, Co, Mnについて詳細な検討が行なわれているので、参考のためつぎに要点を記載する。

(i) まえがき（略）

装置：日立製EPU-2型分光光電光度計、ガラス製角型セル1 cmを使用し、波長430 m μ で測定した。

(ii) Ni共存時の場合

(a) Ni共存時におけるジメチルグリオキシム抑制法による実験 まづCu量（20 r）を一定とし、Niを2.5~100 rまで変化してジメチルグリオキシムアルコール溶液（1%）1 mlを加えて抑制したのち、Cuを定量した。結果は第4表の通りである。

第 4 表

| Ni 添加量 (r) | Cu 添加量 (r) | 吸 光 度 | Cu 定量値 (r) | 差 (r) |
|---------------|---------------|-------|---------------|-------|
| 2.5 | 20 | 0.49 | 20.2 | +0.2 |
| 5.0 | " | 0.48 | 19.8 | -0.2 |
| 7.5 | " | 0.50 | 20.6 | +0.6 |
| 12.5 | " | 0.56 | 23.4 | +3.4 |
| 25.0 | " | 0.61 | 25.6 | +5.6 |
| 50.0 | " | *0.58 | 24.2 | +4.2 |
| 100.0 | " | *0.58 | 24.2 | +4.2 |

*沈殿をロ別したもの

第4表よりCu 20 r（試料0.2 gを酸処理し100 mlとして5 ml分液のとき0.20%に

相当)存在するときNi共存量7.5 γ (0.075%に相当)までは支障とならないがそれ以上含む場合は正誤差を与え、なおニッケルジメチルグリオキシム沈殿が生じ別したものでも正誤差を与えた。このことはジメチルグリオキシムアルコール溶液ではNi共有の場合には、沈殿生成が不完全であり溶液中に残存するNiがCu定量に妨害するものと思われる。

(b) EDTA溶液添加抑制法による実験 Cuを含む溶液にEDTAを添加した場合、まづCu-EDTAが生じ、DDC溶液(1%)10ml添加しても直ちにジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色は発色せず、CCl₄を加えてはげしく3分間振ってのち完全に発色しCCl₄相にうつることがわかった。(第5表の通り)。

第 5 表

| ふりませ 時間(分) | Cu 含有量(γ) | 吸 光 度 |
|---------------|-----------------------|-----------|
| 1 | 30 | 0.64 0.65 |
| 2 | 30 | 0.69 0.71 |
| 3 | 30 | 0.71 0.71 |

つきにCu量(20 γ)を一定とし、Ni量を25~100 γ まで変化しEDTA溶液(1%)10mlで抑制してCu量を求めた結果、第6表が得られた。

第 6 表

| Ni 添加量(γ) | Cu 添加量(γ) | EDTA(1%) 使用量(ml) | Cu 定量値(γ) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 50 | 20 | 0 | 26.6 |
| 0 | " | 0 | 19.3 |
| 25 | " | 10 | 19.3 |
| 50 | " | 10 | 19.3 |
| 100 | " | 10 | 18.8 |

第6表によりNiが100 γ まで共存していても、EDTA溶液(1%)10ml添加して抑制すれば、Cuは定量的に求められた。

つきにFe, Ni, Cuの合成試料により、両法の比較を行なった結果、第7表が得られた。

第 7 表

| Fe 添加量(%) | Ni 添加量(%) | Cu 添加量(%) | Cu 定量値(%) | |
|--------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|
| | | | ジメチルグリオキシム法 | EDTA法 |
| 5.0 | 0.50 | 0.10 | 0.16 ₈ | 0.10 ₀ |
| 〃 | 〃 | 0.20 | 0.25 ₆ | 0.19 ₇ |
| 〃 | 〃 | 0.30 | 0.35 ₈ | 0.30 ₃ |
| 〃 | 〃 | 0.40 | 0.44 ₂ | 0.40 ₃ |

第7表もEDTA法が真値に近い結果を与えることを示している。

(iii) Co共存時の場合(第8表の通り)。

第 8 表

| Co 添加量(r) | Cu 添加量(r) | Cu 定量値(r) | |
|--------------|--------------|-------------|-------|
| | | ジメチルグリオキシム法 | EDTA法 |
| 20 | 20 | △ 20 | |
| 20 | 〃 | 19.7 | 20.0 |
| 50 | 〃 | 19.7 | 20.0 |
| 75 | 〃 | 19.7 | 20.0 |
| 100 | 〃 | 20.0 | 20.5 |

△ いずれの試薬も加えないときの結果

第8表によりCo100r(1.0%Coに相当)までの共存は、ジメチルグリオキシムまたはEDTAによって、完全に影響を防ぐことができた。

(iv) Ni, Co同時共存の場合の抑制効果

NiとCoが同時に共存したときのジメチルグリオキシム法とEDTA法の比較は、つぎの通りである(第9表)。

第 9 表

| Ni 添加量 (r) | Co 添加量 (r) | Cu 添加量 (r) | Cu 定量値 (r) | |
|---------------|---------------|---------------|-------------|-------|
| | | | ジメチルグリオキシム法 | EDTA法 |
| 25 | 75 | 20 | △ 33.5 | |
| 75 | 25 | 〃 | △ 35.7 | |
| 100 | 100 | 〃 | △ 46.4 | |
| 25 | 75 | 〃 | * 23.8 | 21.5 |
| 75 | 25 | 〃 | * 28.8 | 21.0 |
| 100 | 100 | 〃 | * 24.3 | 21.0 |

△いずれの試薬も加えないときの結果。

*生成した沈殿を口別したもの。

第9表より抑制剤を添加しなかったときの妨害は、ほとんどNiの量に左右され、Coは100rまで大きな影響はないものと思われた。ジメチルグリオキシム抑制の場合は、沈殿を口別してもなおかつ高値を示し、抑制剤としての効果をじゅうぶんに認めることはできなかった。EDTAは完全に抑制剤としての効果を果し、Cu添加量に一致した。

(V) Mn共存時の場合

MnをMnSO₄として共存させ、EDTAを用いCu分析値を調べた。(第10表)。

第 10 表

| Mn 添加量 (r) | Cu 添加量 (r) | EDTA 使用量 (ml) | 吸光度 | Cu 定量値 (r) |
|---------------|---------------|------------------|------|---------------|
| 0 | 20 | 0 | 0.48 | 20.0 |
| 100 | 〃 | 0 | 0.48 | 20.0 |
| 100 | 〃 | 10 | 0.49 | 20.5 |

第10表より、Mn100r(1.0%Mnに相当)までの共存は、別に抑制剤を添加しなくても妨害とはならなかった。

(VI) 結 論

ジエチルジチオカルバミン酸発色によるCuの吸光光度的分析方法においては、Ni、Co、Mnなどが共存する場合妨害されるといわれているが、その程度はNiが最も大であり、これはジメチルグリオキシムアルコール溶液にて完全に抑制されず過大な結果が得

られるが、EDTA溶液を添加し抑制することによって完全にその妨害を防ぐことができた。さらにEDTAの場合は安定な錯塩として溶存するためシメチルグリオキシムの場合のように分別する必要もなく好都合であった。Co共存の場合はその100 μ まではいずれの抑制剤でも大差なく、Mnは100 μ までは抑制剤の添加の必要なく、Cu定量には妨害しないことがわかった。

参考文献

JIS M 8121(1955) 鉍石中の銅の分析方法

JIS M 8218(1957) 鉄鉍石中の銅分析方法

JIS M 8238(1957) マンガン鉍石中の銅分析方法

JIS 鉍石分析方法専門委員会資料

原田宗治郎 : 詳解 鉍物分析法(共立社)昭和19年

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和36年12月（第2版）

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135

