

地質調査所化学分析法

鉍石中の

ビスマス分析法

地質調査所

昭和42年3月

543.24 : 546.87

地質調査所化学分析法
所長 佐藤光之助
鉍石中の
ビスマス分析法

通商産業技官 加藤 甲 壬



目 次

1. 総 論	1
2. 分 析 方 法	2
2.1 吸光光度法（一般鉍石の場合）	2
2.2 吸光光度法（鉄鉍石の場合）	4
2.3 容 量 法	7
2.4 重 量 法	9
3. 研 究 資 料	11
ジエチルジチオカルバミン酸法によるビスマスの定量法	11
参 考 文 献	15

鉍石中のビスマス分析法

加藤 甲 壬

1. 総 論

地質調査所において、ビスマスを化学分析する対象としては、輝着鉛鉍などの主成分鉍石の他、銅、鉛、亜鉛鉍石などの全組成分析、金銀鉍、鉄鉍石などに含まれるビスマス量が主要なものである。

鉍物資源としてのビスマスが、ごく少量しか存在しない元素に属することは、ビスマスのクラーク数 2×10^{-5} によっても明らかである。しかし精錬技術の発達に伴い、銅、鉛、亜鉛、金、銀などの精錬の際、相当量のビスマスが副産物として回収され、医薬品、合金、整流器などにかなり使用されていることから、迅速かつ精度の高い分析方法が各方面から要望されている。

鉍石中のビスマス分析方法としては、JIS M 8133 に記載されている重量法と容量法、および JIS M 8230 に記載の、鉄鉍石中のビスマスを吸光光度法で分析する方法がある。その他ポーログラフ法、原子吸光分光光度法などの方法があるが、簡易迅速で一般的な分析方法としては、吸光光度法がすぐれている。

ビスマスの吸光光度法としては、ジエチルジチオカルバミン酸法、ジチゾン法、よう化カリウム法、オキシソ法などがあるが、ジエチルジチオカルバミン酸法はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムがビスマスと特異的に反応する利点があるので、これについて研究した。その結果、鉍石中のビスマスを 0.0n% から10%程度まで精度よく定量する方法を確立したので、地質調査所化学分析法として記載することとした。一般鉍石中のビスマスは、この方法によって分析すれば、十分目的を達し得る。

鉄の含有量が10%以上でビスマスの少ない試料は、JIS M 8230 の分析法を基本として、多少の変更を加えた方法を記載する。

ビスマス5%以上の鉍石については、EDTA 滴定による容量法がすぐれているので、JIS 法の一部を筆者が改良した方法を記載するとともに、ほぼ JIS 法に準拠した重量法もあわせて記載し、あらゆる種類にわたる鉍石中のビスマス定量に適応できるよう配慮した。

その他に研究資料として、筆者の研究した吸光光度法についての実験結果を記載する。

2. 分析方法

2.1 吸光光度法（一般鉱石の場合）

2.1.1 要 旨

試料を硝酸で分解したのち、塩酸と硫酸を加え、白煙を発生させる。水を加え可溶性塩を溶解し、メスフラスコに移し入れ定容とする。この一定量を分取し、酒石酸とマスキング溶液および、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（以下DDCと略す）溶液を加え、発色したビスマスの錯塩を四塩化炭素で抽出し、その吸光度を測定する。

2.1.2 試薬とその調製法

- (1) 酒石酸溶液（50 w/v %）
- (2) マスキング溶液 シアン化カリウム50 g と、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム50 g を水に溶解し、アンモニア水 50 ml を加えてから、水で 1 l にうすめる。
- (3) DDC 溶液 ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 0.5 g を 250 ml の水に溶解する。一週間ぐらい保存できる。
- (4) ビスマス標準液 金属ビスマス（99.99%以上）50 mg を正確にビーカー（容量 200 ml）にはかりとり、硝酸 20 ml に溶解し、加熱して二酸化窒素を追い出し冷却後、メスフラスコ（容量 250 ml）に移し入れ、水で標線までうすめてふりまぜる。1 ml=0.2 mg Bi

2.1.3 試料はかりとり量

試料はビスマス含有率に応じて第1表によってはかりとる。

第1表 試料はかりとり量

ビスマス含有率 (%)	はかりとる試料の g 数	分 液 率
0.2 未 満	1.000	50 ml/100 ml
0.2 以上 2.0 未 満	0.500	10 ml/100 ml
2.0 以上 10.0 未 満	0.200	10 ml/100 ml

2.1.4 操 作

- (1) 試料を 2, 1, 3 に準じて、ビーカー（容量 200 ml）に正確にはかりとり、時計ざらでおおい、硝酸（1+1）約 20 ml を加えて、砂浴上で徐々に加熱して分解する。
- (2) さらに塩酸約 10 ml を加えて、加熱を続け^{注1)}、分解後硫酸（1+1）10 ml を加えて、硫酸白煙の十分発生するまで加熱する。
- (3) 放冷後約 30 ml の水を加え、加温して可溶性塩を溶解してから冷却する^{注2)}。
- (4) これを不溶解残さと共に、メスフラスコ（容量 100 ml）に移し入れ、水で標線までうす

めてふりまぜてから、不溶解残さの沈降するまで放置する。

(5) 2.1.3 第1表を参考として、メスフラスコの上澄み液をピペットで分取し、分液漏斗（容量 100~150 ml）に入れ、酒石酸溶液 10 ml^{注3)}と水を加えて液量を約 50 ml とする。

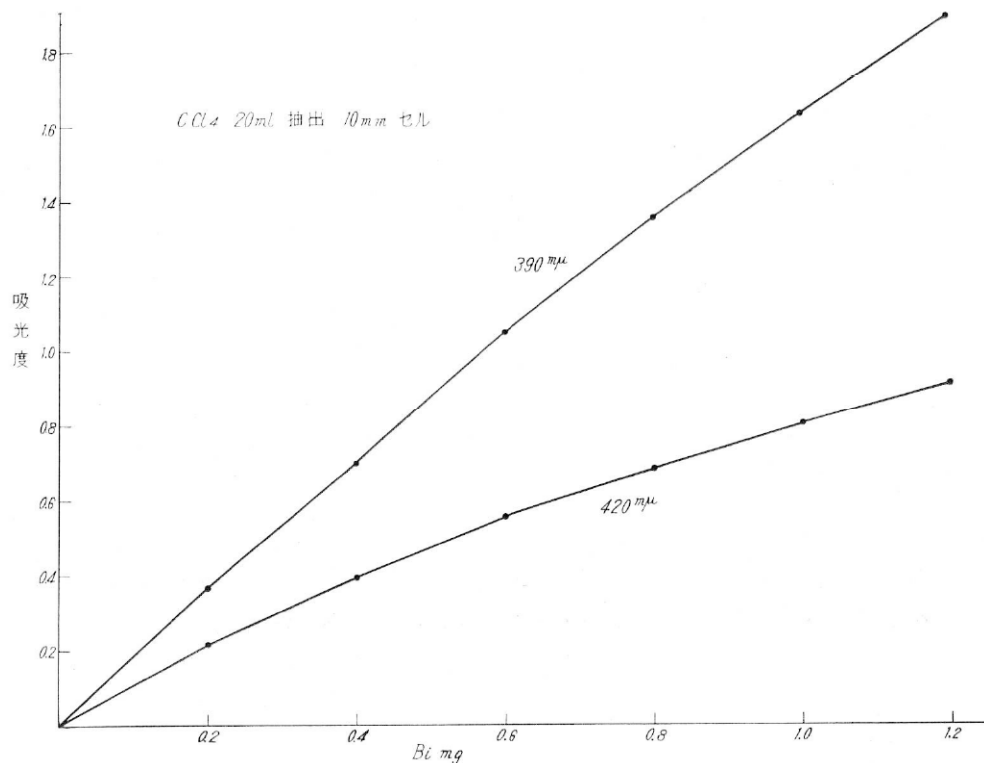
(6) これにリトマス試験紙の小片を投入し、アンモニア水（1+1）を滴下しながらふりまぜて、わずかにアルカリ性とし、マスクング溶液 10 ml を加える。

(7) つぎにDDC溶液 5~10 ml^{注4)}と四塩化炭素を正確に 20 ml 加えてから、振とう機で約 3 分間振とうする。

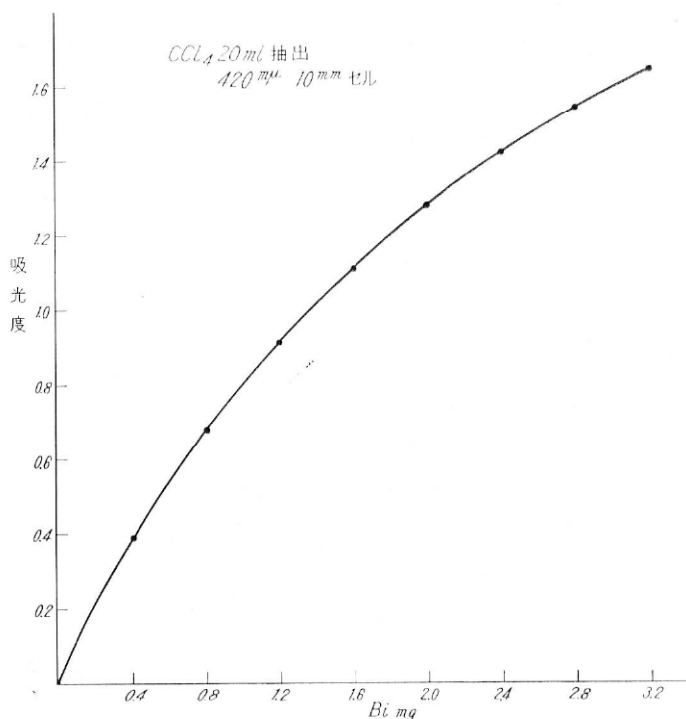
(8) ビスマスが抽出されて黄色を呈した四塩化炭素相を、乾燥ろ紙（No. 5A）でろ過して水相と分離し、ビーカーか三角フラスコ（容量いずれも 50 ml）に入れる。

(9) その一部を光電光度計の10mmセルにとり、四塩化炭素を対照液として 390 m μ 、あるいは 420 m μ 付近の吸光度を測定する。

(10) ビスマス標準液を用いて、0.2~3 mg のビスマスを分液漏斗（容量 100~150 ml）にとり、水を加えて液量を約 50 ml とし、上記(6)~(9)により操作し、吸光度とビスマス量との関係線を求めて検量線を作成し^{注5)}、(9)の測定値をそう入してビスマスの含有率を求める。



第1図 DDC法Bi検量線の一例



第2図 DDC 法 Bi 検量線（高含量用）の一例

- 注 1) 試料が酸化鉍または焼鉍の場合は、まず塩酸 20 ml を加えて分解したのち、硝酸 10 ml を加えて完全に分解する。
- 注 2) 不溶解残さ中にビスマスを含むおそれがあるときは、残さをこしわけ灰化し、硫酸とふっ化水素酸で処理し主液に合する。
- 注 3) 試料液中の鉄量 25 mg に対し酒石酸溶液 10 ml の割合で加えるが、鉄量に応じ酒石酸添加量を適宜増減する。
- 注 4) ビスマス 0.2 mg に対し DDC 溶液 1 ml の割合で十分である。
- 注 5) 検量線はわずかに曲るが、測定間隔を密にすれば定量に支障はない。

2.2 吸光光度法（鉄鉍石の場合）

2.2.1 要 旨

試料を塩酸、硝酸で分解し、液面に皮膜の生じるまで加熱蒸発したのち塩酸に溶解し、不溶解残さをこしわけろ液を 10 ml になるまで加熱濃縮し、少量の塩酸で分液漏斗に移したのち、メチルイソブチルケトンにより鉄などを抽出分離する。下層の酸溶液をビーカーに移し、硝酸、硫酸を加え、加熱して白煙を発生させ、放冷後水を加えて可溶性塩を溶解し、メスフラスコに移し入れ定容とする。この一定量を分取し、よう化カリウム溶液、次亜りん酸ナトリウム溶液を加え、ビスマス鉛塩の発色をイソアミルアルコールで抽出し、その吸光度を測定する。

2.2.2 試薬とその調製法

- (1) メチルイソブチルケトン
- (2) よう化カリウム溶液 (KI 10 w/v %) 使用のつど調製する。
- (3) 次亜りん酸ナトリウム溶液 次亜りん酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 25 g を水 100 ml にとかす。使用のつど調製する。
- (4) イソアミルアルコール
- (5) ビスマス標準液 金属ビスマス (99.99%以上) 50 mg を正確にビーカー (容量 200 ml) にはかりとり、硝酸 10 ml に加熱溶解したのち、硫酸 (1 + 1) 20 ml を加えて白煙の発生するまで加熱する。冷却後水で塩類を溶解し、メスフラスコ (容量 500 ml) に移し入れ、水で定容とする。1 ml = 0.1 mg Bi

2.2.3 試料はかりとり量

試料はビスマス含有率に応じて、原則として第2表に従ってはかりとる。

第2表 試料はかりとり量

ビスマス含有率 (%)	はかりとる試料の g 数
0.05 未満	1.000
0.05 以上 0.10 未満	0.500

2.2.4 操 作

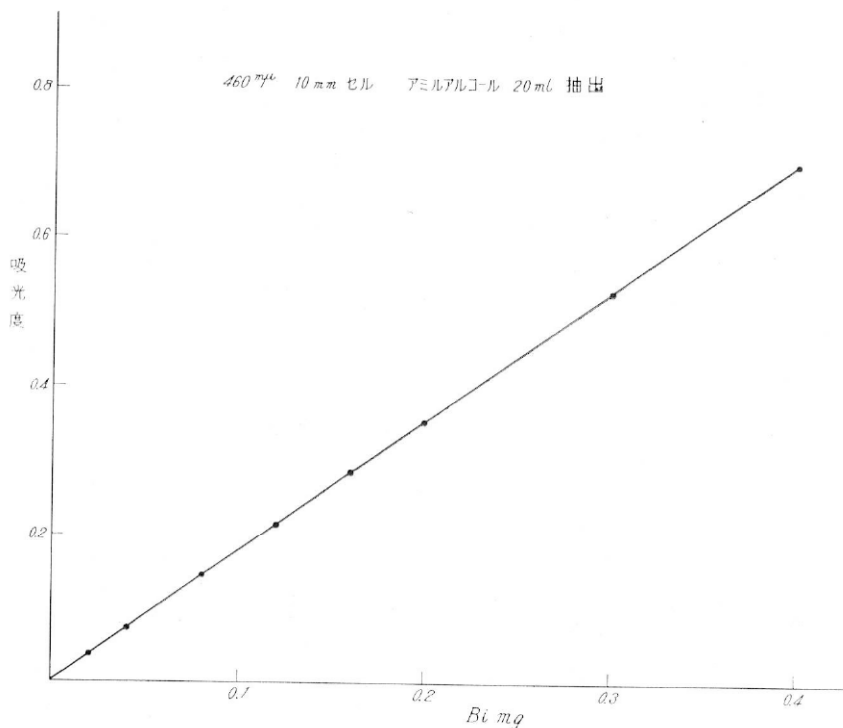
- (1) 試料を 2.2.3 第2表を参考としてビーカー (容量 300 ml) に正確にはかりとり、時計ざらでおおい塩酸 20 ml を加え、はじめは砂浴上の低温部で加熱し、しだいに温度を上げて加熱分解する。
- (2) つぎに硝酸 5 ml を加えて鉄などを酸化し、加熱蒸発をつづけ、液面に皮膜を生じるまで加熱する。
- (3) これに塩酸 (1 + 4) 20 ml を加えて可溶性塩を溶解したのち、ろ紙 (No. 6) を用いてビーカー (容量 200 ml) にこしわけ、温塩酸 (1 + 10) を用いて十分に洗浄する^{注6)}。
- (4) これを再び加熱蒸発して液量が約 10 ml となるまで濃縮し、冷却後塩酸 (10 + 6) 15 ml を少量ずつ用いて分液漏斗 (容量 100 ~ 150 ml) に移す^{注7)}。
- (5) メチルイソブチルケトン 25 ml を加え、約 1 分間激しくふりまぜ、鉄その他を抽出分離する。静置して完全に 2 相に分離後、下層の酸溶液をもとのビーカー (容量 200 ml) に移す。
- (6) これに硝酸 5 ml および硫酸 (1 + 1) 20 ml を加えて加熱蒸発し、硫酸白煙を発生させる^{注8)}。
- (7) 冷却後、20 ml の水を加え加熱して塩類を溶解し、再び冷却したのちメスフラスコ (容量 50 ml) に移し入れ、水で標線までうすめてふりまぜる^{注9)}。

(8) この溶液 25 ml をピペットで正確に分液漏斗 (容量 100~150 ml) に分取し、よう化カリウム溶液をほぼ正確に 2 ml および次亜りん酸ナトリウム溶液 10 ml を加えてよくふりまぜ、約20分間静置して遊離よう素を消失させる。

(9) イソアミルアルコールを正確に 20 ml 加えて十分にふりまぜ、よう化ビスマスをイソアミルアルコール相に抽出する^{注10)}。

(10) 静置後イソアミルアルコール相を乾燥ろ紙 (No. 5 A) を用いて、三角フラスコかビーカー (容量いずれも 50 ml) にろ過し、その一部を光電光度計の 10 mm セルにとり、波長 460m μ 附近における吸光度を測定する。

(11) ビスマス標準液を用いて 0~0.5 mg のビスマスを分液漏斗 (容量 100~150 ml) にとり、硫酸 (1+1) 8.5 ml および水を加えて液量を約 25 ml とし、上記(8)~(10)の操作に準じて処理し、吸光度とビスマス量との関係線を求めて検量線とし、(10)で得た試料溶液の吸光度をそう入してビスマスの含有率を求める。



第3図 KI 法 Bi 検量線の一例

注 6) 不溶解残さが多く、その中にビスマスを含まおそれがあるときは、白金るつぽで灰化し、硫酸とふっ化水素酸でけい酸分を揮散させたのち、ピロ硫酸ナトリウム 2~3 g を加えて残さを加熱融解する。冷却後約 30 ml の温水で溶解し主液に合わせる。

注 7) このときの塩酸濃度は約 6.5 N になる。

注 8) 硫酸 8 ml 余りを残す程度とする。

注 9) このときの硫酸濃度は約 6 N であることが必要である。

注 10) 抽出時の硫酸濃度は 4.0~4.5N の一定濃度とする。このとき用いるイソアミルアルコール中には、空実験値の高いものがあるので注意を要する。

2.3 容量法

2.3.1 要 旨

試料を硝酸および塩酸で分解し、硫酸を加えて白煙を発生させたのち、残さをこしわける。ろ液に硫化水素ガスを通じ、硫化ビスマスなどを沈殿させてこしわけ、沈殿は硫化カリウムとシアン化カリウムを用いて、ひ素および銅などを分離する。この沈殿を硝酸と臭素水に溶解したのち蒸発乾固し、再び硝酸に溶解する。その一定量を分取し、キシレノールオレンジ（以下 XO と略す）溶液を指示薬として、EDTA 標準液で滴定してビスマスを定量する。

2.3.2 試薬とその調製法

- (1) くえん酸溶液 (2 w/v%)
- (2) 硫化水素飽和硫酸 硫酸 (1+50) に硫化水素ガスを飽和させる。
- (3) 硫化カリウム溶液 水酸化カリウム 50 g を水に溶解して 500 ml とする。この 250 ml を別のビーカーに入れ、冷却しながら硫化水素ガスを通じて飽和し、残りの 250 ml を混合して 1 夜間放置したのち、生成した黒色沈殿を除去する。
- (4) 硫化カリウム洗浄液 硫化カリウム溶液を水で 10 倍にうすめる。
- (5) シアン化カリウム
- (6) 硫酸アンモニウム
- (7) 飽和臭素水 水に臭素を飽和させる。
- (8) XO 指示薬溶液 キシレノールオレンジ 0.1 g を水 100 ml に溶解し、かつ色びんに保存する。調製後約 3 ヶ月使用することができる。
- (9) 0.01 M EDTA 標準液 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 4 g をはかりとり、水に溶解して 1 l とする。力価標定はつぎの方法による。

力価標定法 金属ビスマス (99.99%以上) 0.5 g を正確にはかりとり、硝酸 (1+1) 10 ml を加えて加熱溶解し、放冷後メスフラスコ (容量 250 ml) に移し入れ、硝酸 50 ml を加え、水で標線までうすめてふりまぜる。その 10 ml をピペットで正確に分取し (ビスマス 0.02 g) 水を加えて液量を 150 ml とする。以下本文 2.3.3 (2) に準じて操作し、力価をつぎの式によって算出する。

$$f = \frac{0.02}{v}$$

ここに f : EDTA 標準液 1 ml のビスマス相当量 (g)

v : EDTA 標準液使用量 (ml)

である。

2.3.3 操 作

(1) 試料 0.5 g^{注11)} を正確にビーカー (容量 300 ml) にはかりとり、時計ざらでおおい硝酸 20 ml を加え^{注12)}、徐々に加熱して分解する。

(2) さらに塩酸 10 ml を加え、加熱温度を上げて溶解後、硫酸 (1 + 1) 30 ml を加え、強熱して硫酸白煙を十分に発生させる^{注13)}。

(3) 放冷後くえん酸溶液 100 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、放冷する。

(4) ろ紙 (No. 6) を用いてビーカー (容量 500 ml) にこしわけ、少量のくえん酸を含む硫酸 (1 + 50) で洗浄する^{注14)}。

(5) ろ液は水で液量を 250 ml とし、約70°Cに加温したのち、硫化水素ガスを通じ、硫化ビスマスなどを沈殿させ、温所に静置後ろ紙 (No. 5C) を用いてこしわけ、硫化水素ガスを飽和した温硫酸 (1 + 50) で洗浄する。

(6) 沈殿は水を用いてもとのビーカーに洗い落とし、硫化カリウム溶液 10 ml およびシアン化カリウム約 2 g を加えてかきませたのち、水で液量を約 100 ml とし、温所に静置する。

(7) もとのろ紙を用いてこしわけ、温硫化カリウム洗浄液で洗浄する。

(8) このろ液に約10 g の硫酸アンモニウムを加え、加熱しながらかきませたのち温所に静置し、もし沈殿をみとめたときは、ろ紙 (No. 5C) を用いてこしわけ、温硫化カリウム洗浄液で洗浄し、主沈殿に加える。

(9) ろ紙上の沈殿は水を用いてもとのビーカーに洗い落とし、ろ紙に付着した沈殿は、少量の硝酸と飽和臭素水とを用いて溶解し、温水で洗浄する。

(10) ビーカー中の沈殿は硝酸 10 ml を加え、煮沸して溶解し、遊離したいおうをこしわけ、温硝酸 (1 + 50) で洗浄する。

(11) この溶液を蒸発乾固し、放冷後硝酸 (1 + 2) 10 ml をほぼ正確に加えて加熱溶解し、冷却後メスフラスコ (容量 50 ml) に移し入れ、水で標線までうすめてふりまぜる。

(12) この溶液 20 ml をピペットで正確に、ビーカー (容量 300 ml) に分取し、水を加えて液量を 150 ml とする^{注15)}。

(13) XO 指示薬溶液数滴を加え^{注16)}、0.01 M EDTA 標準液で滴定し^{注17)}、赤色から完全に黄色になったときを終点とし^{注18)} ビスマスの含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{ビスマス (Bi) (\%)} = \frac{f \times v}{s \times p} \times 100$$

ここに f : EDTA 標準液 1 ml のビスマス相当量 (g)

v : EDTA 標準液使用量 (ml)

s : 試料はかり取り量 (g)

p : 滴定される溶液の分取率

である。

注11) ビスマスの含有量が、50 mg 以下になるよう試料をはかりとる。

注12) 試料が酸化鉍の場合は、はじめに塩酸 20 ml、ついで硝酸 10 ml を加えて分解する。試料中にタンゲステンを含む場合は、はじめにりん酸 5 ml を加え、つぎに塩酸と硝酸を加えて分解する。試料中に鉛を多量 (100 mg 以上) に含むときは、硝酸 (1 + 2) 50 ml を加え、徐熱分解し、温水約 100 ml を加えて可溶性塩を加温溶解し、ふりまぜながら硫酸 (1 + 1) 30 ml を加え、静かに煮沸し、冷却後、硫酸鉛などの沈殿をこしわけ、硝酸 (1 + 20) で洗浄する。ろ液は加熱濃縮して硫酸白煙を十分に発生させ、以下の操作は本文に準じて行なう。

注13) 試料中にアンチモン、ひ素などを多量に含む場合には、硫酸白煙を発生させたのち放冷し、臭化水素酸 (HBr) 10 ml を加え、再び加熱して硫酸白煙を十分に発生させる。

注14) ビスマスの塩類は、水で薄められると塩基性塩を析出し易いので、水または温水で洗浄してはならない。

注15) このとき、溶液の pH はほぼ 1.0 であり、pH 3.0 まで滴定可能である。

注16) EDTA 滴定の指示薬に PV 指示薬を用いることができる。分取した試料液に水を加えて 50 ml とし、PV 指示薬溶液 (0.1w/v%) 数滴を加え、つぎにアンモニア水 (1 + 5) を溶液の赤色が青紫色になるまで滴下後、水を加えて青色とする。このとき pH は約 1.5~2.0 で滴定中 pH がさがり赤紫色となったときは、アンモニア水 (1 + 5) を滴下して pH を調節する。青色から黄色に変わったときを終点とする。

注17) 滴定はセミマイクロビュレット (容量 10 ml 0.02 ml 目盛付) によって行なう。

注18) Fe^{3+} の存在は、XO 指示薬とオレンジ色の安定なキレート化合物を生成して閉そく現象をおこし、ビスマス滴定の妨害となるので、その場合はあらかじめアスコルビン酸 1 g を加えて、 Fe^{2+} に還元してから滴定する。

2.4 重量法

2.4.1 要旨

試料を 2.3.1 に準じて操作し、ひ素、銅などを分離したのち硝酸に溶解し、アンモニア水と硝酸とを用いて酸度を調節し、りん酸二アンモニウム溶液を加えて、りん酸ビスマスを沈殿させて定量する。

2.4.2 試薬とその調製法

- 1) くえん酸溶液 (2 w/v%)
- 2) 硫化水素飽和硫酸 硫酸 (1 + 50) に硫化水素ガスを飽和させる。
- 3) 硫化カリウム溶液 水酸化カリウム 50 g を水に溶解して 500 ml とする。この 250 ml を別のビーカーに入れ、冷却しながら硫化水素ガスを通じて飽和し、残りの 250 ml を混合して 1 夜間放置したのち、生成した黒色沈殿を除去する。
- 4) 硫化カリウム洗浄液 硫化カリウム溶液を水で 10 倍にうすめる。

- (5) シアン化カリウム
- (6) 硫酸アンモニウム
- (7) 飽和臭素水 水に臭素を飽和させる。
- (8) リン酸二アンモニウム溶液 ((NH₄)₂HPO₄10 w/v%)
- (9) 硝酸アンモニウム洗浄液 硝酸アンモニウム30 g を水 1 l に溶解し、これに硝酸 3 ml を加える。

2.4.3 操 作

(1) 試料0.5～1 g^{注19)} をはかりとり、2.3.3 の(1)～(10)に準じて操作し、ひ素、銅などを分離した硫化ビスマスの沈殿は、硝酸 10 ml を用いて溶解し^{注20)}、遊離したいおうをこしわけ、温硝酸 (1+50) で洗浄する。

(2) ろ液はアンモニア水 (1+1) を加えてわずかに白濁を生じさせ、つぎに硝酸 (1+1) を注意して滴下して透明溶液とする。

(3) つぎに沸点近くまで加熱してかきまぜながら、りん酸二アンモニウム溶液 20～30 ml を少量ずつ加えたのち煮沸する。

(4) これに熱水を加えて約 400 ml にうすめ、温所に約1時間静置し、沈殿の沈降をまっつて、ろ紙 (No. 6) を用いてこしわけ、硝酸アンモニウム洗浄液で十分に洗浄したのち乾燥する。

(5) 乾燥したろ紙から沈殿を離して、重量既知の磁器るつぼに移し入れ、ろ紙は白金線ではさみ、沈殿に触れないようにして灰化し、磁器るつぼの沈殿に加え強熱したのち、デシケーター内で放冷する。

(6) リン酸ビスマスの重量をはかり、ビスマスの含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{ビスマス (Bi)(\%)} = \frac{w \times 0.6875}{s} \times 100$$

ここに w : リン酸ビスマスの重量 (g)

s : 試料はかり取り量 (g)

である。

注19) ビスマスの含有量が約 5 mg 以上となるよう、試料をはかりとる。

注20) 以下の操作を、つぎの方法により酸化塩化ビスマスとして定量することができる。硫化ビスマスの沈殿を硝酸と飽和臭素水とを用いて溶解した溶液に、塩酸数滴を加えて煮沸し、放冷後遊離したいおうおよび塩化銀の沈殿をこしわけ、硝酸 (1+50) で洗浄する。ろ液は加熱蒸発して液量を約 50 ml とし、アンモニア水 (1+1) を加えて微アンモニア性とし、塩酸を滴下して沈殿を溶解したのち、かきまぜながら温水を加えて約 300 ml にうすめ、酸化塩化ビスマスを沈殿させる。1夜間放置したのち、重量既知のガラスろ過板 (1 G 4) を用いて吸引ろ過し、温水で洗浄して、110℃で1～2時間乾燥し、デシケーター内で放冷したのち、その重量をはかり、ビスマスの含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{ビスマス (Bi) (\%)} = \frac{w \times 0.8024}{s} \times 100$$

ここに w : 酸化塩化ビスマス (BiOCl) の重量 (g)

s : 試料はかり取り量 (g)

である。

3. 研究資料

3.1 ジエチルジチオカルバミン酸法によるビスマスの定量について

ビスマスとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムの錯塩を、四塩化炭素で抽出する方法について、発色条件、妨害イオン、測定範囲を広げる手段などについて研究した。

3.2 試薬および装置

マスキング溶液 本文 2.1.2 (2)参照。

DDC溶液 本文 2.1.2 (3)参照。

ビスマス標準液 本文 2.1.2 (4)参照。

島津Q-R 50型分光光電光度計

平間式光電比色計 II B 型

セルはいずれも液槽10mmを使用した。

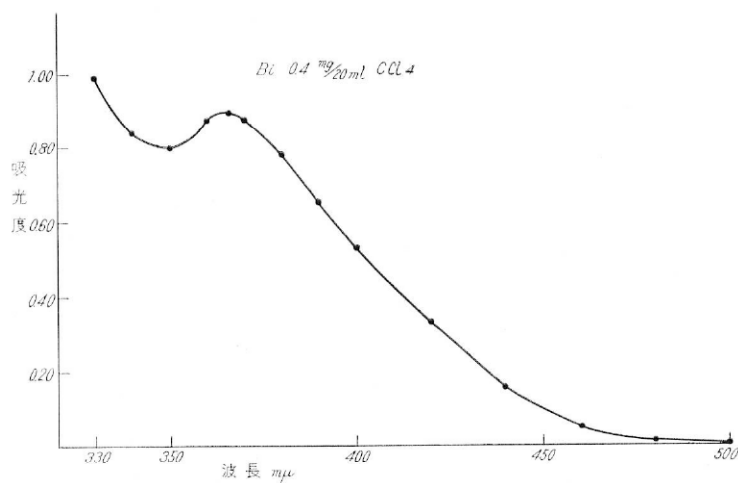
3.3 実験方法および結果

3.3.1 定量操作の概要

ビスマス、0.2 mg~2.0 mg を分液漏斗 (容量 150 ml) にとり、水で液量を約 50 ml とする。これにマスキング溶液 10 ml, DDC 溶液 5 ml, 四塩化炭素を正確に 20 ml 加え、振とう機で約 3 分間振とうする。Bi-DDC 錯塩を抽出した四塩化炭素相を、ろ紙 (No. 5A) でろ過して水相と完全に分離し、390 m μ あるいは 420 m μ の吸光度を四塩化炭素を対照液として測定する。以下に発色条件など種種検討した結果について記す。

3.3.2 吸収曲線

ビスマスを 0.4 mg 含む試料液の吸収曲線を、第 4 図に示した。Bi-DDC 錯塩-四塩化炭素溶液の極大吸収は 366 m μ である。しかし測定範囲を広げるため、やや感度の低い 390 m μ と 420 m μ で吸光度の測定をすることにした。



第4図 Bi-DDC 吸収曲線

3.3.3 呈色相の安定度

Bi-DDC 錯塩を四塩化炭素で抽出したものは、第3表に示すように10分から120分まで放置時間による吸光度の変化はほとんどなく、以後わずかながら変化が認められたが、2時間以内はきわめて安定である。

第3表 呈色相の経時変化

経過時間 (min)	吸光度 (420 mμ)	経過時間 (min)	吸光度 (420 mμ)
10	0.395	100	0.395
20	0.395	110	0.395
30	0.394	120	0.392
40	0.394	130	0.390
50	0.394	140	0.389
60	0.395	150	0.388
70	0.395	160	0.387
80	0.395	170	0.386
90	0.395	180	0.385

3.3.4 マスキング溶液の抽出におよぼす影響

本法ではビスマス以外の妨害元素を、シアン化カリウムと EDTA によってマスキングしているが、マスキング溶液が、Bi-DDC 錯塩の四塩化炭素抽出におよぼす影響について検討したが、第4表のごとく過剰に加えても影響しない。

第4表 マスキング溶液の影響

マスキング溶液添加量 (ml) KCN(5%) EDTA(5%)	吸光度 (420 m μ)
10	0.395
20	0.395
30	0.395

3.3.5 DDC溶液の添加量

ビスマスに対するDDCの添加量は、第5表のようにDDC溶液(0.2%)を、Bi 0.2 mgに対し1 mlの割合で加えれば十分である。

第5表 DDC溶液添加量

Bi 添加量 (mg)	DDC溶液 添加量 (ml)	実測 Bi 量 (mg)	Bi 添加量 (mg)	DDC溶液 添加量 (ml)	実測 Bi 量 (mg)
0.40	1.0	0.40	0.40	2.0	0.40
0.60	1.0	0.59	0.60	3.0	0.60
0.80	1.0	0.78	0.80	4.0	0.80
1.00	1.0	0.89	1.00	5.0	1.00
1.20	1.0	1.18	1.20	6.0	1.20

3.3.6 酸類による影響

試料の分解に使用される硝酸、塩酸、硫酸と、それ以外の酸について、その一定量をとリアンモニア水で中和したのち、ビスマスの定量操作を行ない影響を検討したが、いずれも妨害とはならなかった。

第6表 酸類の影響

Bi 添加量 (mg)	酸の種類, 添加量	実測 Bi 量 (mg)	Bi 添加量 (mg)	酸の種類, 添加量	実測 Bi 量 (mg)
0.40	HNO ₃ 1.0 ml	0.40	0.40	HAc 1.0 ml	0.40
0.40	HCl 1.0 ml	0.40	0.40	HClO ₄ 1.0 ml	0.40
0.40	H ₂ SO ₄ (1+1) 1.0 ml	0.40	0.40	酒石酸 3 g	0.40
0.40	H ₃ PO ₄ 1.0 ml	0.40	0.40	くえん酸 3 g	0.40

3.3.7 共存元素の影響

共存元素のうちモリブデンの影響を第7表で示す、ビスマスに対し250倍でも影響しない。

第7表 モリブデンの影響

Bi 添加量 (mg)	Mo 添加量 (mg)	実測 Bi 量 (mg)
0.20	5.0	0.20
0.20	50.0	0.20
0.50	5.0	0.50
0.50	25.0	0.50
0.50	50.0	0.50
0.50	100.0	0.50

その他の元素では、第8表に見られるように、 Fe^{3+} 、Al、Cu、Zn、Cd、Ni、Co、Sb、U が 10 mg (Bi の 2.5倍) 存在しても影響しない。

第8表 共存元素の影響

Bi 添加量 (mg)	元 素 添 加 量 (mg)	実測 Bi 量 (mg)	Bi 添加量 (mg)	元 素 添 加 量 (mg)	実測 Bi 量 (mg)
0.40	Fe(III) 10.0 くえん酸ナトリウム 2 g 添加	0.41	0.40	Cu 10.0	0.40
0.40	Al 10.0 くえん酸ナトリウム 2 g 添加	0.40	0.40	Zn 10.0	0.40
0.40	Sb 10.0 くえん酸ナトリウム 2 g 添加	0.41	0.40	Cd 10.0	0.41
0.40	Ni 10.0	0.40	0.40	Ag 10.0	0.43
0.40	Co 10.0	0.40	0.40	Hg 10.0	0.44
0.40	U 10.0	0.40	0.40	Pb 10.0	0.45

Ag、Hg、Pb はプラスの結果を示すが、第9表で示すように、酒石酸の添加により Ag は妨害なくなるが、Hg、Pb は酒石酸の添加によっても妨害を除去できない。しかし本分析法では試料分解時、硫酸白煙をたてるので微量の Hg は揮散してしまい、また水でうすめ、放置後分液するので、Pb が存在しても硫酸鉛として沈殿するので、上澄み液を注意してとれば分離できる。

第9表 妨害元素のマスキング

Bi 添加量 (mg)	元素添加量 (mg)	酒石酸添加量 (g)	390 m μ 実測 Bi 量 (mg)	420 m μ 実測 Bi 量 (mg)
0.40	Ag 10.0	2	0.40	0.40
0.40	Hg 10.0	2	0.43	0.42
0.40	Pb 10.0	2	0.45	0.43

共存元素のうち、多量の鉄を含有する場合について検討した結果は、第10表に示すように、酒石酸添加量を増加することによって影響せず、 Fe^{3+} 25mg に対し酒石酸 5 g が適当である。

第 10 表 鉄 の マ ス キ ン グ

Fe^{3+} 添加量 (mg)	Bi 添加量 (mg)	酒石酸添加量 (g)	実測 Bi 量 (mg)	Fe^{3+} 添加量 (mg)	Bi 添加量 (mg)	酒石酸添加量 (g)	実測 Bi 量 (mg)
25	0	3	0.00	50	0	8	0.00
25	0	4	0.00	50	0	10	0.00
25	0	5	0.00	50	0.40	6	0.40
25	0	6	0.00	50	0.40	8	0.40
25	0.40	5	0.40	50	0.40	10	0.40

3.3.8 DDC法による吸光光度法と重量法の結果の比較

筆者が過去に行なった鉍石中のビスマス分析のうち、同一試料についてジエチルジチオカルバミン酸法による吸光光度法と重量分析の両方を比較した結果を第11表に示したが、ほぼ一致した結果を得ている。

第 11 表 吸光光度法と重量法との比較

試料品名	吸光光度法 Bi %	重量法 Bi %
銅 鉍	6.94	6.99
輝水鉛鉍石 A	4.36	4.10
” B	8.06	7.89
ホルンフェルス	0.20	0.18

参 考 文 献

- 1) JIS M 8133 (1961): 鉍石中のビスマスの分析方法 日本規格協会
- 2) JIS M 8230 (1964): 鉄鉍石のビスマス分析方法 日本規格協会
- 3) 内海誓一郎 (1951): 無機化学全書「蒼鉛」p. 4~42 丸善出版
- 4) 重松恒信 (1957): 分析化学講座「比色分析法Ⅱ」p. 94~96 共立出版
- 5) 上野景平 (1960): キレート滴定法 第6版 p. 220~224 南江堂
- 6) E. B. Sandell, (1959): Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed., p. 338~340.
- 7) 宮本益夫 (1961): 高純度金および銀中のビスマスの定量, 分化, **10**, p. 317~320

- 8) 前川静弥他 2 名(1961) : 吸光光度法による鉄鋼およびフェロタンゲステン中のビスマス定量法, 分化, **10** p. 345~349
- 9) K. L. Cheng, R. H. Bray and S. W. Melsted (1955) : Spectrophotometric Determination of Bismuth with Sodium Diethyl dithiocarbamate, Anal. Chem., **27**, p.24
- 10) F. N. Ward and H. E. Crowe, (1956): Colorimetric Determinations of Traces of Bismuth in Rocks. U.S. Geological Survey Bull. 1036-I

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けると共に、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

0. 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. けい酸塩，よう業原料
4. 鉱物
5. 水（工業用水，温泉，ガス水など）
6. 石炭，ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan

No. 36 (001(3)), 1967 : 通則

General Rules

昭和42年3月20日 印刷
昭和42年3月25日 発行

工業技術院地質調査所

印刷者 小宮山幸造
印刷所 小宮山印刷工業株式会社
東京都新宿区天神町78

© 1967 Geological Survey of Japan

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Konosuke SARO, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF
BISMUTH IN ORES

By

Kōmi KATō

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1967

地質調化学分析
Chem. Anal. Geol.
Surv. J., No. 37, 1967