

No. 44

102(3)

地質調査所化学分析法

鉍石中の銅分析法

地質調査所

昭和45年2月

543.24+543.42: 553.43

地質調査所化学分析法

所長 佐藤光之助

鉍石中の銅分析法

加藤 甲 壬



目 次

1. 総 論	1
2. 分析 方法	2
2.1 よう素滴定法 (チオ硫酸塩還元法)	2
2.2 よう素滴定法 (硫化水素分離法)	4
2.3 吸光光度法 (銅アンミン法)	5
2.4 吸光光度法 (ジエチルジチオカルバミン酸法)	7
3. 研究 資料	10
3.1 銅アンミン錯塩について	10
3.2 ジエチルジチオカルバミン酸銅 (DDC—銅) について	13
文 献	15

鉍石中の銅分析法

加藤 甲 壬*

1. 総 論

銅の鉍物は、その色や光沢などが目につきやすく、また容易に金属銅として還元できるため、鉄よりも古い時代から使われてきた。現在社会においても、あらゆる部門で、銅は欠くことのできない金属として広く利用されている。

銅は、世界各地に鉍床としてあるいは地殻構成元素の一つとして広く分布しており、一般に硫化物として濃縮される傾向がある。岩石中の銅の平均含有量は 55ppm (AHRENS・TAYLOR, 1961) で、塩基性岩にやや多く存在する。

銅を含有する鉍物は極めて多く、銅鉍石として活用されている銅鉍物だけについても、14 種類 (ヴェー・イー・スミルノフ, 1968) にも達し、通常その幾種類かによって銅鉍石を構成することが多い。このうち銅の鉍石として主要なものは黄銅鉍 (CuFeS_2) であるが、一般的に単独で産出することは少なく、他の金属硫化物とともに、鉍床を形成しているのが普通である。わが国における銅鉍石は、黄銅鉍と黄鉄鉍 (FeS_2)、磁硫鉄鉍 ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_{x+0.2}$) によって構成されている塊状鉍石、他の鉍物が比較的少なく主として黄銅鉍と石英などの脈石からなる鉍石、および黄銅鉍・閃亜鉛鉍 (ZnS)・方鉛鉍 (PbS) などと、その他の非金属鉍物が密雑しているいわゆる黒鉍などが主な鉍石である。これらは金、銀その他の硫化鉍物を随伴することが多い。

銅は上記のように多くの鉍物に含まれて広く分布する。このため、銅品位の決定はもとより、鉍床学あるいは地球化学の面からも、精度の良い定量法が必要である。したがって主成分から微量の銅にいたるまで、その定量は広い範囲におよぶため、本書では分析目的、鉍石の性質、他元素の共存量によって適当な分析法を選択できるように考慮した。

含銅量が多く、共存する元素も多い鉍石の場合には、よう素適定法によって精度のよい結果が得られる。これまで他元素から銅を分離するには、一般的に硫化水素が用いられてきた。しかし硫化水素による硫化第二銅の沈殿は、にかわ状になり易く汙過、洗浄がむずかしい欠点があった。これに対しチオ硫酸ナトリウムを用いる方法は、銅が安定な硫化第一銅としてたやすく沈殿し、汙過、洗浄も容易なことから銅の分離にチオ硫酸ナトリウムを用いることにした。しかし共存する鉛、鉄、亜鉛を同時に定量する場合には、硫化水素分離法が便利なので、この方法も記載しておいた。備考のアルミニウム板による分離法の利点は、ほぼチオ硫酸塩還元法と同じであるが、銅を分離した汙液から鉄、亜鉛を定量することはできない。

銅含有率が 10% 以下で、コバルトやニッケルの含有率が低い単純な鉍石には、銅アンミン法による吸光光度法が適用できる。この方法は、操作が少なく簡易迅速な定量法であるが、料液中にコバルトとニッケルの総量が 6 mg 以上あると、正誤差の原因となる。

* 技術部化学課

2%以下0.005%程度までの銅を定量する場合は、ジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法を適用する。この方法ではコバルト、ニッケルなどが共存してもEDTAによってマスクングされ、銅に影響なく定量することができる。しかし鉄鉱石など鉄含有率の高い場合は、影響を除くことができないので、共存鉄量と同量の鉄を加えて検量線を作成しなければならない。

銅アンミン吸光光度法で定量したとき、吸光度が定量限界以下の場合には、その試料液からジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法によって銅を定量する方法を、銅アンミン法の備考として記載した。またこの方法によればピスマスを含む試料でも影響を防ぐことができる。

以上本書に記載した分析法は、磯野清、地質調査所化学課資料102(2)(1961)を基礎としている。これにJIS M8121(1962)、JIS M8218(1964)および筆者の改良した方法や、実験検討した結果を加えて改訂したものである。

本分析法以外に、地化学探査を目的とした銅の迅速分析法があるが、これは東野徳夫、地質調査所化学分析法 No. 43(1969)「金属鉱床の地化学探査分析法(1)」を参照されたい。

なお、最近急速に普及しつつある原子吸光光度計を用いる銅の分析法については、稿を改めて記述することとして、本書にはふれなかった。

2. 分析方法

2.1 よう素滴定法(チオ硫酸塩還元法)

2.1.1 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解後、硫酸を加えて白煙を発生させる。けい酸などをこしわけたのち、チオ硫酸ナトリウムを用い銅を硫化銅としてこしわけ、ばい焼する。硝酸と硫酸で処理して硫酸銅とし、ついで酢酸酸性とする。これにより化カリウムを加え、でん粉溶液を指示薬として、遊離したよう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。

2.1.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 硝酸(1+1)
- 3) 硫酸(1+1)
- 4) 酢酸
- 5) ふっ化水素酸
- 6) アンモニア水(1+1), (1+10)
- 7) 金属銅: 標準試薬金属銅(99.99%) 表面が酸化しているおそれのある場合は硝酸(1+1), 水, アセトンで順次洗い, 110°Cで5分間乾燥して用いる。
- 8) 臭素水(飽和)
- 9) チオ硫酸ナトリウム溶液(飽和)
- 10) よう化カリウム
- 11) ピロ硫酸カリウム
- 12) N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液: チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25 gをはかりとり, 水に溶解し, 全量を1000mlとする。約10日間暗所に静置後, つぎの方法によってその力価を標定する。金属銅(標準試薬) 0.2 gを正確にピーカー(200 ml)にはかりとり, 水5 ml, 硝酸(1+1) 5 ml, 硫酸(1+1) 3~4滴を加えて溶解したのち,

硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱する。冷却後少量の水を加え加熱溶解したのち、アンモニア水（1+1）を滴下して中和し、なお過剰に2~3滴加える。以下2.1.3 10)11)に準じて操作し、チオ硫酸ナトリウム標準溶液 1ml の銅相当量をつぎの式によって算出する。

$$f = \frac{G}{A}$$

ここに f: チオ硫酸ナトリウム標準溶液 1ml の銅相当量 (g)

G: 銅はかりとり量 (g)

A: チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量 (ml)

- 13) でん粉溶液: 可溶性でん粉 0.5g に水約 10ml を加えて、じゅうぶんふりまぜたのち、熱水 100ml 中にかきまぜながら加え、約 1 分間煮沸し放冷する。使用のつど調製する。
- 14) リトマス試験紙 (青色)

2.1.3 操 作

- 1) 試料 1g を正確にピーカー (200ml) にはかりとる^{注1)}。
- 2) 少量の水でうるおし、時計ざらでおおい塩酸 20~30ml を加え砂浴上の低温部で加熱し、硫化物中のいおうを硫化水素ガスとして揮散させる。
- 3) ついで硝酸 (1+1) 約 10ml を加え完全に分解したのち、硫酸 (1+1) 10ml を加え加熱温度を上げて硫酸白煙をじゅうぶん発生させ、硝酸を完全に除去する。
- 4) 放冷後、水 30~50ml を加え、加温して可溶性塩を溶解したのち、濾紙 (5種 B) を用いてこしわけ温水でじゅうぶん洗浄し、濾液と洗液はピーカー (300ml) に受ける^{注2)}。
- 5) 水を加えて液量を約 200ml とし、かきまぜながらチオ硫酸ナトリウム溶液 (飽和) を徐々に注加し、乳白色から黄色または黄かっ色乳状を呈したとき注加をやめる^{注3)}。
- 6) これを徐熱して静かに煮沸を続け、硫化銅の沈殿が凝固し、溶液が透明となったのち、ただちに濾紙 (5種 A) を用いて濾過し、温水で洗液の酸性が消失するまでじゅうぶんに洗浄する^{注4)}。
- 7) 沈殿を濾紙とともに磁器のつぼ (B型 1号 30ml) に移し入れ、加熱乾燥したのち 700°C 以下で灰化し酸化銅とする^{注5)}。
- 8) 冷却後これに硝酸 (1+1) 3~5ml を加え静かに加温して溶解したのち、もとのピーカーに洗い移し、硫酸 (1+1) 3~4滴を加え、ほとんど乾固するまで加熱する^{注6,7)}。
- 9) 冷却後少量の水を加え、加熱溶解したのち、アンモニア水 (1+1) を滴下して中和し、さらにその過剰 2~3滴を加え、濾紙 (5種 A) を用いて三角フラスコ (200ml) に濾過し、アンモニア水 (1+10) で 5~7 回洗浄する。
- 10) これに酢酸を滴下して弱酸性とし、冷却後水を加えて液量を 40~50ml としたのち、よう化カリウム 5~8g を加えてよくふりまぜる。
- 11) ただちに N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定し、終点近くで溶液が淡黄色となっ

注1) 銅含有率 2% 以下の試料は、はかりとり量を 3~5g とする。

注2) 不溶解残さに銅を含むおそれのあるときは、残さを濾紙とともに白金のつぼに移し、乾燥灰化後、硫酸 (1+1) で湿し、ふっ化水素酸約 5ml を加え加熱してけい酸および硫酸を揮散させる。これにピロ硫酸カリウム 3~5g を加え加熱して残さを融解し、冷却後融成物を温水で溶解し、2.1.3 4) の主液にあわせる。

注3) 銅の含有量が多い場合は黄かっ色に変わったのち、さらに 5~10ml のチオ硫酸ナトリウム溶液 (飽和) を加える。

注4) 酸性の消失はリトマス試験紙 (青色) が赤変しないことによる。

注5) 800°C 以上に強熱すると酸化銅が磁器のつぼに融着し、甌では溶解しにくくなるので注意する。

注6) 酸化銅の量が少ないときは、磁器のつぼに硝酸 (1+1) 3ml と硫酸 (1+1) 3~4滴を加えて白煙が発生するまで静かに加熱し、ほとんど乾固させてよい。

注7) 試料中にひ素・アンチモンを含む場合は、硫酸白煙発生後冷却し、臭素水 (飽和) をじゅうぶん着色する程度に加えたのち、ふたたび加熱して、ほとんど乾固し、以下 2.1.3 9) 以降の操作に従う。

たとき、指示薬としてでん粉溶液約5mlを加えて滴定を続け、青色が消失する点を終点とする。

- 12) 銅の含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{銅(\%)} = \frac{f \times A}{S} \times 100$$

ここに f: チオ硫酸ナトリウム標準溶液 1ml の銅相当量 (g)

A: チオ硫酸ナトリウム標準溶液使用量 (ml)

S: 試料はかりとり量 (g)

備考

銅の分離にアルミニウム板を用いることができる。

- 1) 2.1.3 1)~4)によって得られた溶液を温水で100~150mlとし、U字形に折りまげたアルミニウム板を投入し、時計ざらでおおい静かに煮沸を続けて還元する^{注8,9)}。
- 2) 溶液が無色となったとき、時計ざらおよびビーカーの内側を温水で洗い、約5分間煮沸を続けたのち、硫化水素水(飽和)20~30mlを加えてかきまぜ、温所に静置して沈殿を沈降させる。
- 3) 沈殿およびアルミニウム板などは、温水を用い傾斜法によって数回洗浄後、濾紙(5種A)を用いて濾過し、酸性が消失するまで温水でじゅうぶん洗浄する。
- 4) 濾紙上の沈殿を、もとのビーカーに洗い落としたのち、硝酸と臭素水(飽和)等容混合液少量を加えて溶解し、アルミニウム板に付着した沈殿などは硝酸を滴下して溶解し、アルミニウム板を取除く。
- 5) これに硫酸(1+1)3~4滴を加え加熱蒸発し、硫酸白煙を発生させ、ほとんど乾固する。以後の操作は2.1.3 9)以下に従って行なう。

2.2 よう素滴定法(硫化水素分離法)

2.2.1 要 旨

試料を混酸(硝酸,硫酸)で分解して硫酸塩とし、けい酸などをこしわけたのち、硫化水素ガスを通じて銅を硫化銅として分離する。以下2.1の方法に準じて銅を定量する。

2.2.2 試 薬

- 1) 塩酸(1+50)
- 2) 硝酸(1+1)
- 3) 硫酸(1+1)(1+10)
- 4) 混酸: 硝酸2容と硫酸(1+1)1容を混合する。
- 5) 酢酸
- 6) アンモニア水(1+1)(1+10)
- 7) 臭素水(飽和)
- 8) 金属銅: 2.1.2 7) 参照
- 9) 硫化水素ガス発生用硫化鉄および硫酸(1+3)
- 10) 硫化水素水(飽和)
- 11) 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。
- 12) よう化カリウム
- 13) N/10 チオ硫酸ナトリウム標準溶液: 2.1.2 12) 参照

注8) アルミニウム板は厚さ約1.5mm、巾25mm、長さ50~80mmのもので銅を含まないものとする。

注9) 煮沸中液量が減じたときは、温水で100~150mlとする。

- 14) でん粉溶液: 2.1.2 13) 参照
- 15) エチルアルコール [C_2H_5OH] またはメチルアルコール [CH_3OH]

2.2.3 操 作

- 1) 試料 1 g を正確にビーカー (200 ml) にはかりとる^{注10)}。
- 2) 混酸 25~35 ml を加え、徐熱して分解したのち、強熱して硫酸の白煙をじゅうぶんに発生させ、硝酸を完全に除去する^{注11)}。
- 3) 放冷後水 30~50ml 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、濾紙 (5 種 C) を用いて残さを濾過し、冷硫酸 (1+10) でじゅうぶん洗浄する^{注12)}。
- 4) 濾液と洗液は水約 150 ml を加えて、ほぼ硫酸 5、水 100 の容量比になるよう酸濃度を調節し、煮沸したのち、ただちに硫化水素ガスを 15~20 分間通じて硫化銅を完全に沈殿させる^{注13)}。
- 5) しばらく静置して沈殿を沈降させ、濾紙 (5 種 C) を用いて濾過し、硫化水素飽和塩酸溶液で手早く洗浄する^{注14)}。
- 6) 沈殿は濾紙とともに磁器のつぼ (B 型 1号 30 ml) に移し入れ、以下 2.1.3 7) 以降の操作に従って銅を定量する。

2.3 吸光度法 (銅アンミン法)

2.3.1 要 旨

試料を塩酸で分解し、硫酸と硝酸を加えて硫酸白煙を発生させ、水で可溶性塩を溶解する。塩化アンモニウムとアンモニア水を加え、鉄などを沈殿させ一定量としたのち、乾燥濾紙で濾過し、銅アンミン錯塩の吸光度を測定して銅を定量する。

2.3.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 硝酸 (1+1)
- 3) 硫酸 (1+1)
- 4) アンモニア水
- 5) 過酸化水素水 (1+10)
- 6) 塩化アンモニウム溶液 (25%)
- 7) 銅標準溶液: 標準試薬金属銅 (99.99%) 2.5 g を正確にビーカー (300 ml) にはかりとり硫酸 (1+1) 10 ml と硝酸 (1+1) 20~30 ml を加え静かに加温して溶解したのち、加熱蒸発して硫酸白煙をじゅうぶんに発生させる。放冷後水約 100 ml を加え加温して溶解し、常温に冷却したのちメスフラスコ (500 ml) に移し入れ、水で標線まで

注10) 銅含有率 2% 以下の試料は、はかりとり量を 3~5 g とする。

注11) 試料が酸化銅またはばい鏡銅などの場合は、試料 1 g につき塩酸 20 ml と硫酸 (1+1) 5 ml とを加え徐熱して分解し、容量が約 15 ml となったとき、硝酸 (1+1) 10~15 ml を加え溶解させる。

注12) 残さはけい酸と硫酸鉛で、鉛の定量に利用できる。鉛の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、エチルアルコールまたはメチルアルコールを 10% 加え静置後濾過する。同じ目的で洗浄液にもアルコールを加える。

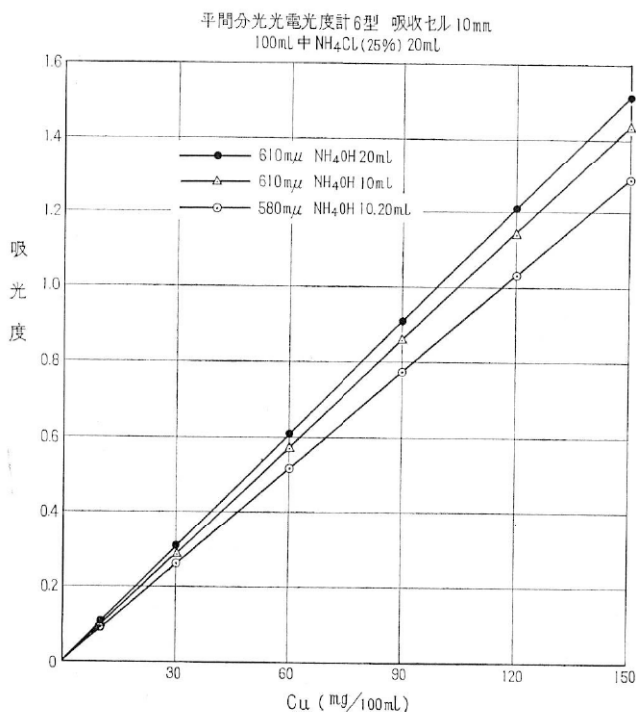
注13) 鉛の完全分離にアルコールを使用したときは、溶液をしばらく煮沸してアルコールを揮散させたのち、硫化水素ガスを通じる。

注14) 濾液は亜鉛、鉄などの定量に利用できる。この際亜鉛の含有量が多い場合は、沈殿を溶解し、2.2.3 4), 5) に準じて再沈殿操作を行なう。

うすめてよくふりまぜる。この溶液 1 ml は銅 5 mg を含有する。

2.3.3 操 作

- 1) 銅の量が 10~120 mg の範囲内にあるように、試料を正確にビーカー (200 ml) にはかりとる。
- 2) 少量の水でうるおし、時計ざらでおおい、塩酸 20 ml を加えて砂浴上で徐熱し、硫化物中のいおうを硫化水素ガスとして揮散させる。
- 3) 激しい反応が終了のち、硫酸 (1+1) 10 ml と硝酸 (1+1) 10 ml とを加え完全に分解し、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。
- 4) 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たのち、これに塩化アンモニウム溶液 (25%) 20 ml を加え、ふりまぜながら中和の直前までアンモニア水を注加し、常温に冷却する^{注15)}。
- 5) これをメスフラスコ (100 ml) に移し入れ、アンモニア水を滴下して、微アンモニア性としたのち、さらに 20 ml を加え、水で正しく 100 ml とし、よくふりまぜる^{注16,17,18)}。



第 1 図 銅検量線 (銅アンミン法) の一例

注15) 発熱状態のままアンモニア性とする鉄の沈殿に銅が吸着される恐れがある。

注16) 試料中にマンガ 10 mg 以上を含む場合は、微アンモニア性としたのち、なお数滴のアンモニア水を加え、過酸化水素水 (1+10) 5~10 ml を徐々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 20 ml を加え以下の操作を行なう。

注17) 最後に加えるアンモニア水の量を 10 ml とすることができる。この場合の検量線も同じ条件で作成する。

注18) 波長 610~630 mμ で吸光度を測定する場合 (注 20 参照) の塩化アンモニウム溶液 (25%) とアンモニア水の添加量は正確に加えなければならない (研究資料 3.1 参照)。

- 6) しばらく静置したのち、上澄み液を乾燥濾紙（5種A）で濾過し、濾液の適当量を光度計の吸収セルにとり、波長 580 m μ 付近における銅アンミン錯塩の吸光度を測定する^{注19,20}。
- 7) あらかじめ作成してある検量線によって銅の含有率を決定する。

2.3.4 検量線の作り方

銅が 0～150mg となるよう段階的に銅標準溶液をメスフラスコ（100 ml）に分取し、2.3.3 4) の塩化アンモニウム溶液（25%）添加以後の操作に従って吸光度を測定し、銅量と吸光度との関係線を作成する。検量線の一例を第 1 図に示す。

備考

銅アンミン錯塩の溶液を乾燥濾紙で濾過した溶液に、銅の青色を認め難い場合には、この溶液からジエチルジチオカルバミン酸法によって、銅を定量することができる。

- 1) 2.3.3 1)～6) まで操作した濾液の適当量を、正確に分液漏斗（200 ml）に分取する。
- 2) BTB 溶液を数滴加え、塩酸（1+1）を滴下して中和する^{注21}。
- 3) 以下 2.4.3 ジエチルジチオカルバミン酸吸光度法の操作 11)～15) に従って銅の含有率を求める。

2.4 吸光光度法（ジエチルジチオカルバミン酸法）

2.4.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、不溶解残さをこしわける。残さを過酸化ナトリウムで融解し、塩酸に溶解して主液にあわせる。この溶液の一定量を取り、くえん酸ナトリウムを加えたのち、アンモニア水で中和し、EDTA 溶液でニッケル、コバルトなどをマスクする。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えてジエチルジチオカルバミン酸の銅錯塩をつくり、これを四塩化炭素で抽出し、その吸光度を測定して銅を定量する。

2.4.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸（1+1）（10+6）（2+100）
- 3) 硝酸
- 4) 硝酸（1+1）
- 5) 過塩素酸
- 6) アンモニア水
- 7) 還元鉄
- 8) 過酸化ナトリウム
- 9) 塩素酸カリウム
- 10) くえん酸ナトリウム溶液：くえん酸ナトリウム $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 25 g を水 100 ml に溶解する。
- 11) EDTA 溶液（1%）：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム $[(\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 1 g を水に溶解し 100 ml にうすめる。
- 12) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液（1%）：ジエチルジチオカルバミン酸ナ

注19) 測定は通常濾過後ただちに行なう。濾過後放置する場合は密栓した容器に保存し、アンモニアの揮散を防ぐ。

注20) 試料中にコバルト、ニッケルが含まれている場合、610～630 m μ で吸光度を測定する（研究資料 3.1 参照）。

注21) BTB 溶液：2.4.2 17) 参照

トリウム [(C₂H₅)₂N · CS₂Na · 3H₂O] (以下 DDC と略記) 1 g を水に溶解し 100ml にうすめ、かっ色びんに入れる。この溶液は約 1 週間保存できる。

- 13) 四塩化炭素 [CCl₄]
- 14) メチルイソブチルケトン [(CH₃)₂CHCH₂COCH₃] (以下 MIBK と略記)
- 15) 脱銅塩化第二鉄溶液 (1 g Fe/ml): 調製方法は備考 2 参照
- 16) 銅標準溶液: 2.3.2 7) 参照。これより使用のつど 1.00 ml をメスフラスコ (500 ml) にとり、水で標線までうすめてふりまぜる。この溶液 1 ml は銅 0.01mg を含有する。
- 17) BTB 溶液: ブロムチモールブルー [ジブロムチモールスルホンフタレイン C₂₇H₂₈O₆Br₂S] 0.10g をエチルアルコール [C₂H₅OH] (95 v/v %) 20ml に溶解し、水で 100 ml にうすめる。
- 18) 純水: 本法では、すべてイオン交換樹脂を通した純水を使用する。

2.4.3 操 作

- 1) 試料 0.2 g をビーカー (200 ml) に正確にはかりとる。
- 2) 少量の水でうるおし、時計ざらでおおい、塩酸 10ml を加え、砂浴上の低温部で約 1 時間加温したのち、煮沸直前まで温度を上げて分解する。
- 3) つぎに硝酸 (1 + 1) 10~20 ml を加えて加熱を続け完全に分解するとともに、鉄をじゅうぶん酸化する^{注22)}。
- 4) 加熱をやめ、水を加えて液量を約 50 ml とし、不溶解残さを沓紙 (5 種B) と沓紙パルプでこしわけ、温塩酸 (2 + 100) で 5 回、温水で 5 回洗浄する^{注23)}。
- 5) 沓液および洗液はビーカー (300 ml) に受け主液とし、つぎの操作を行なっている間に加熱蒸発して液量を減らしておく。
- 6) 不溶解残さは沓紙とともにアルミナるつぼ (B 型 1 号 30 ml) に移して乾燥し、強熱灰化する^{注24)}。
- 7) 冷後過酸化ナトリウム 3~5 g を加えて混和し、はじめは徐熱し、次第に温度を高めて暗赤熱状態とし完全に融解する。
- 8) 放冷後融成物をるつぼとともにビーカー (200 ml) に入れ、温水約 50ml を加え、激しい反応が終ったあと塩酸を少量ずつ加えて融成物を溶解し、るつぼを洗ってとり出し 5) の主液にあわせる。
- 9) この溶液を加熱蒸発して液量を約 80ml とし、常温まで冷却したのち、メスフラスコ (100 ml) に移し入れ、水で標線までうすめてふりまぜる。
- 10) この溶液から一定量を正確に分取し、分液漏斗 (200 ml) に移し入れ、くえん酸ナトリウム溶液の一定量を加えてふりまぜる^{注25)}。

注22) マンガン含有量の多い試料の場合は、引き続き加熱煮沸して塩素を追い出す。これに塩素酸カリウム 1g を加えてマンガンを二酸化マンガンとする。

注23) 不溶解残さが少なく、この中に銅を含まないことがわかっている場合は、沓過することなく、ただちに 2.4.3 9) 以下の操作を行なう。

注24) アルミナるつぼを強熱しているとき冷たいるつぼさみで持つと、割れやすいので注意する。

注25) 溶液の分取量、くえん酸ナトリウム溶液添加量および四塩化炭素の使用量は表 1 に従う。

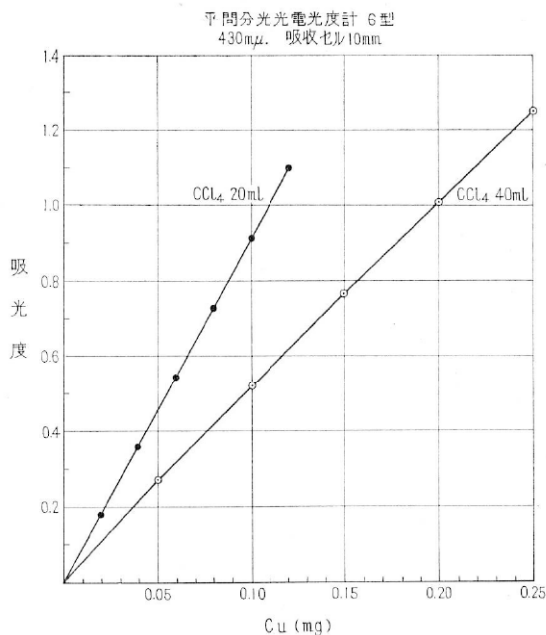
表 1 分取量と試薬の添加量

銅含有率 (%)	分取量 (ml)	くえん酸ナトリウム溶液添加量 (ml)	四塩化炭素使用量 (ml)
0.05 以下	50.00	30	20.0
0.05~0.2	20.00	25	20.0
0.2 ~0.5	10.00	20	20.0
0.5 ~2.0未測	5.00	15	40.0

- 11) 指示薬として BTB 溶液数滴を加え、アンモニア水で青色を呈するまで中和し、EDTA 溶液（1%）5~10 ml を加えふりまぜたのち、アンモニア水 5 ml を加えて常温に冷却する^{注26)}。
- 12) 冷却後 DDC 溶液（1%）1 ml を加えてふりまぜたのち、四塩化炭素の一定量を加えて 3~5 分間はげしくふりまぜる^{注25)}。
- 13) 静置して溶液を 2 層に分離し、すみやかに下層の四塩化炭素相を乾燥濾紙（5 種 B）を用いて光度計の吸収セルまたは密せん容器に濾過する^{注27, 28)}。
- 14) 空試験によって得た四塩化炭素相を対照液として波長 430m μ 付近におけるジエチルジチオカルバミン酸銅錯塩の吸光度を測定する。
- 15) あらかじめ作成してある検量線によって銅の含有率を決定する。

2.4.4 検量線の作り方

銅が 0~0.12 mg となるよう段階的に銅標準溶液（Cu 0.01 mg/ml）を分液漏斗（200 ml）に分取し、以下 2.4.3 10)~14) の操作に従って四塩化炭素 20 ml による吸光度を測定し、銅量と吸光度との関係線を作成し検量線とする。別に銅が 0~0.25 mg となるように分取したものを、同様に操作し、四塩化炭素 40 ml 抽出による検量線とする。鉄鉱石など鉄含有率の高い試料の場合は、分取量に応じた鉄量に相当する脱銅塩化第二鉄溶液を添加して操作し、吸光度を測定して検量線を作成する（研究資料 3.2 参照）。検量線の一例を第 2 図に示す。



第 2 図 銅検量線（ジエチルジチオカルバミン酸法）の一例

注26) このときの pH は 9~11 になっているのがよい。

注27) ジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色は、四塩化炭素相に混入する EDTA のため直射日光下に放置すると、たい色するので、分離後なるべくすみやかに吸光度をはかる。

注28) 肉眼でにごりが認められなくても、四塩化炭素相に水が混入して正誤差の原因となるから必ず濾過する。

備考 1

ビスマスを含む試料の場合は、つぎのようにしてビスマスの妨害を除き銅を定量する。

- 1) 銅アンミン吸光光度法 2.3.3 1)~5) に準じ、アンモニア水によりビスマスを鉄と共沈させる。
- 2) しばらく静置したのち、メスフラスコ中の上澄み液を乾燥濾紙 (5 種 A) で濾過する。
- 3) 濾液の適当量を、正確に分液漏斗 (200 ml) に分取し、くえん酸ナトリウム溶液 (25%) の適当量を加えてふりまぜる。
- 4) 以下 2.4.3 11)~15) に従って操作し、銅の含有率を決定する。

備考 2

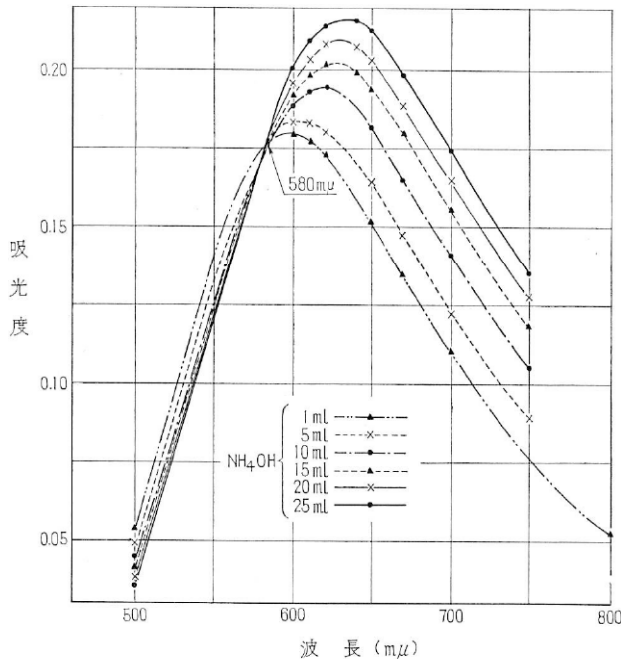
脱銅塩化第二鉄溶液の調製方法: 還元鉄 1 g をビーカー (300 ml) にはかりとり、塩酸 20 ml を加え時計ざらでおおい静かに加熱分解する。硝酸 3 ml を加えて酸化し、過塩素酸 10 ml を加え加熱して白煙をじゅうぶん発生させる。放冷後塩酸 (10+6) 10 ml を加え加熱溶解し、常温に冷却したのち塩酸 (10+6) 20 ml を用いて分液漏斗 (200 ml) に洗い移す。これに MIBK 30 ml を加え 1 分間はげしくふりまぜ、静置して 2 層に分離し、下層の水相を捨てる。上層の MIBK 相に水 20 ml を加えて 1 分間はげしくふりまぜ、静置して 2 層に分離したのち、水相をビーカー (300 ml) に移し入れる。分液漏斗にさらに水 5 ml を加えて 1 分間はげしくふりまぜ、水相を同じビーカーに集める。これを加熱して約 5 分間煮沸し、大部分の MIBK を揮散させる。ついで硝酸 5 ml および過塩素酸 10 ml を加えて加熱を続け白煙を発生させ、ほとんど乾固する。放冷後塩酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解し、メスフラスコ (1000 ml) に洗い移し、水で標線までうすめてふりまぜる。

3. 研究資料

3.1 銅アンミン錯塩について

3.1.1 吸収曲線およびアンモニア濃度の影響

銅アンミン錯塩の吸収曲線とアンモニア水の添加量について、その影響を測定した JISM S121 (1962) の資料を第 3 図に示す。



第 3 図 アンモニア濃度と吸収曲線

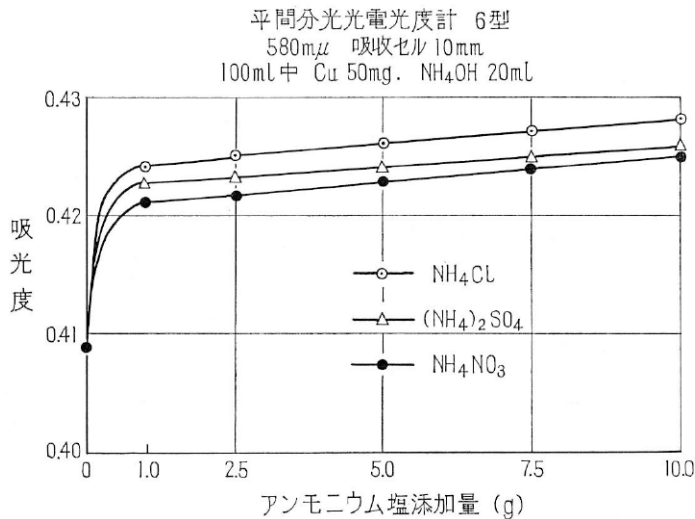
表2 アンモニア濃度の吸光度におよぼす影響

Cu 添加量 (mg)	NH ₄ OH 10 ml / 580m μ 吸光度	NH ₄ OH 20 ml / 580m μ 吸光度	NH ₄ OH 10 ml / 610m μ 吸光度	NH ₄ OH 20 ml / 610m μ 吸光度
10	0.090	0.088	0.102	0.106
30	0.260	0.261	0.288	0.309
60	0.516	0.517	0.574	0.614
90	0.775	0.775	0.863	0.914
120	1.027	1.027	1.143	1.208
150	1.276	1.276	1.432	1.509

この図で明らかなように、波長 580 m μ にアンモニア各濃度の吸光度が一致する等吸収点があるので、580 m μ で吸光度を測定する場合は、中和後に加えるアンモニア水の量を、それほど厳密に規定しなくても一定した結果が得られる。筆者が、2.3.4 に準じて検討した表2の資料によっても、100 ml 中アンモニア水を過剰に 10 ml および 20 ml 添加し、吸光度を 580 m μ で測定した場合、差異は認められなかった。しかし 610 m μ では吸光度に差異が認められるので、この場合には、塩化アンモニウムとアンモニア水の量を正確に加えなければならない。

3.1.2 アンモニウム塩類の影響

塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムの銅アンミン錯塩吸光度におよぼす影響について検討した結果を第4図に示す。アンモニウム塩類の添加により吸光度の増加が認められるが、同じ種類 1~10g の間では、いずれも吸光度に著しい差異はなかった。したがって一般的に用いられる塩化アンモニウムを、5 g 添加することによって、一定した吸光度が得られる。



第4図 アンモニウム塩類の影響

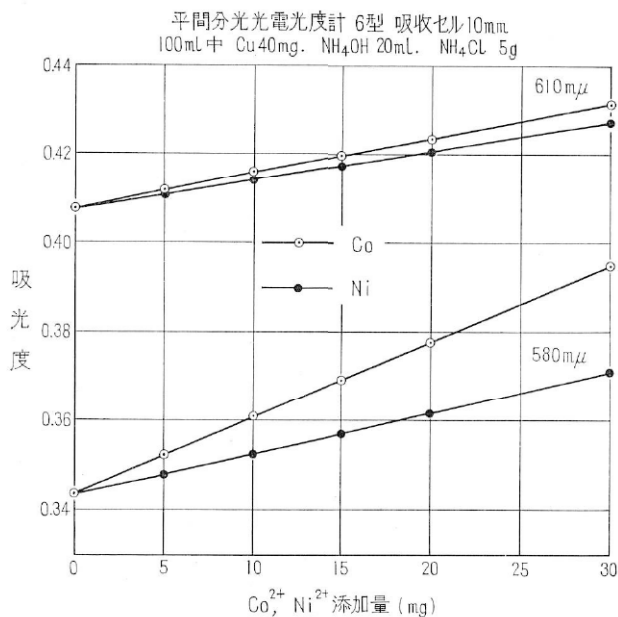
3.1.3 コバルト、ニッケルの影響

銅アンミン吸光光度法における妨害イオンとして、コバルト、ニッケルの影響を検討し、第

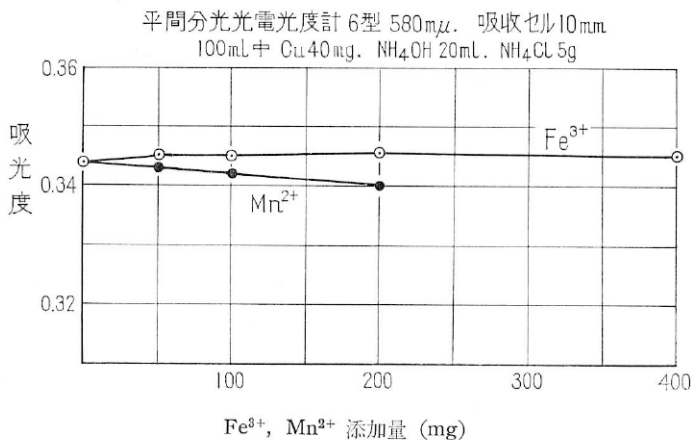
5図に示すような結果を得た。この図で明らかなように波長 $580\text{ m}\mu$ で測定した場合、コバルトの共存は大きな正誤差を示し、ニッケルもかなりの正誤差となる。JIS M 8121 (1962) では試料中のコバルトおよびニッケルの総量を、 3 mg 以下と規定しているが、これを $610\text{ m}\mu$ で測定すればコバルト、ニッケルの影響はかなり減少し、総量 6.5 mg で $580\text{ m}\mu$ の 3 mg と、ほぼ同じ誤差範囲に入る。以上のことからコバルトおよびニッケルの共存する場合には、 $610\text{ m}\mu$ で測定し、総量 6 mg 以下と規定した。

3.1.4 鉄、マンガンの影響

アンモニア水添加により鉄、マンガンが沈殿するとき、銅アンミン錯塩の吸着など、吸光度



第5図 コバルト、ニッケルの影響



第6図 鉄、マンガンの影響

におよぼす影響を検討したのが第6図である。100 ml 中 40 mg の銅に対し、鉄は 400 mg でもまったく影響がなく、マンガンは 200 mg で、わずかに負誤差を示すが、無視できる程度の誤差である。

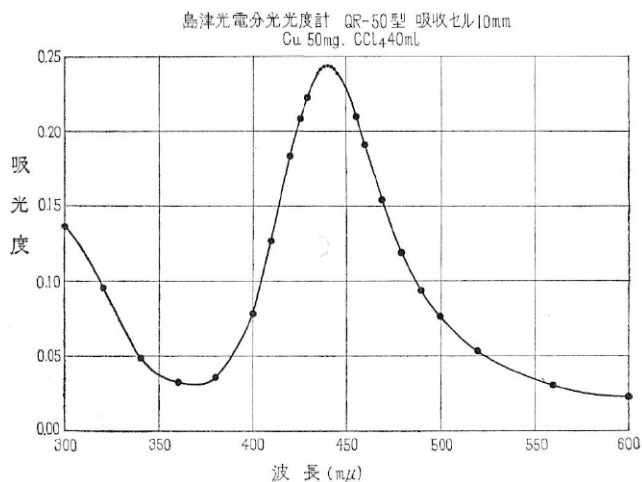
3.2 ジエチルジチオカルバミン酸銅 (DDC—銅) について

3.2.1 吸収曲線

2.4.4 に準じ操作して、得られた吸収曲線を第7図に示す。Sandell, E.B. (1959) による DDC—銅の吸収極大 436 m μ と、ほぼ一致した結果を得た。検量線は波長 430~440 m μ が適当である。

3.2.2 鉄の影響

共存イオンとして鉄の影響を検討した。銅 50 μ g をとり、第二鉄イオンと、くえん酸ナトリウム溶液 (25%) の各量を添加したのものについて、DDC—銅を抽出し、その吸光度を測定したのが表3である。



第7図 ジエチルジチオカルバミン酸銅の吸収曲線の一例

表3 DDC—銅抽出におよぼす鉄の影響

Cu 採取量 (μ g)	Fe 添加量 (mg)	くえん酸ナトリウム溶液 (25%)		
		10 ml 添加 Cu 測定量 (μ g)	20 ml 添加 Cu 測定量 (μ g)	30 ml 添加 Cu 測定量 (μ g)
50.0	0	49.8	49.7	49.8
〃	5	50.3	49.3	50.0
〃	10	51.2	50.5	50.5
〃	20	53.6	53.2	52.5
〃	30	59.7	60.2	53.7
〃	40	65.0	62.3	56.2
〃	50	69.7	65.3	55.5

この表でも明らかなように、鉄共存量の増加に伴い正誤差を示す。くえん酸ナトリウムの添加量を多くすることにより、鉄の影響をある程度おさえることができるが、分取液中の鉄量が10 mg 以上になると影響を防ぐことができない。したがって鉄含有量の多い試料では、これに相当する鉄を添加して、検量線を作成しなければならない。

3.2.3 コバルト、ニッケルの影響

コバルト、ニッケルの吸光度におよぼす影響と、これらのマスキングのために、EDTA を添加することについて、磯野 (1961) によれば表4のとおりである。

表4 DDC—銅抽出におよぼすコバルト、ニッケルの影響

Cu 採取量 (μg)	Co 添加量 (μg)	Ni 添加量 (μg)	EDTA 溶液(1%) 添加量 (ml)	Cu 測定量 (μg)
20.0	20	0	0	20.0
"	50	0	10	20.0
"	100	0	10	20.5
"	0	50	0	26.6
"	0	50	10	19.3
"	0	100	10	18.8
"	100	100	10	21.0

EDTA を添加しない場合、コバルトは20 μg 存在しても影響しないが、ニッケルは正誤差の原因となる。しかし EDTA 溶液 (1%) 10ml の添加により、コバルト、ニッケル各 100 μg の共存でも影響を防ぎ、銅の採取量と、ほぼ一致した結果を得ることができる。

文 献

引用文献

AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. (1961): *Spectrochemical Analysis*, Addison-Wesley, Reading, Mass.

ヴェー・イー・スミルノフ 著 岸本文男 訳 (1968): 鉍床地質学(上), p. 49, 丸善

参考文献

SANDELL, E.B. (1959): *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed., Interscience Publishers, Inc.

SNELL, F.D., SNELL, C.T. & SNELL, C.A. (1959): *Colorimetric Methods of Analysis*, vol. II A., D. Van Nostrand Co. Inc.

磯野 清 (1961): 鉍石中の銅分析法, 地質調査所化学課資料 102(2)

JIS M 8121 (1962): 鉍石中の銅の分析方法

JIS M 8218 (1964): 鉄鉍石の銅分析方法

日本分析化学会編 (1961): 分析化学便覧, 丸善

日本化学会編 (1966): 化学便覧基礎編 I, II, 丸善

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ともに、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.

No. 37 (108), 1967: 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

No. 38 (137-1), 1967: 二酸化マンガン分析法—磯野 清

Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.

No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.

No. 40 (201(3)), 1968: 石灰石，ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969: ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄

Gas Chromatography.

No. 42 (301(3)), 1969: けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・大森貞子

Total Analysis of Silicate Rocks.

No. 43 (051(2)), 1969: 金属鉱床の地化学探査分析法(1)—東野徳夫

Analytical Methods used in Geochemical Exploration for Metal Ores.

鉍石中の銅分析法

加藤 甲王

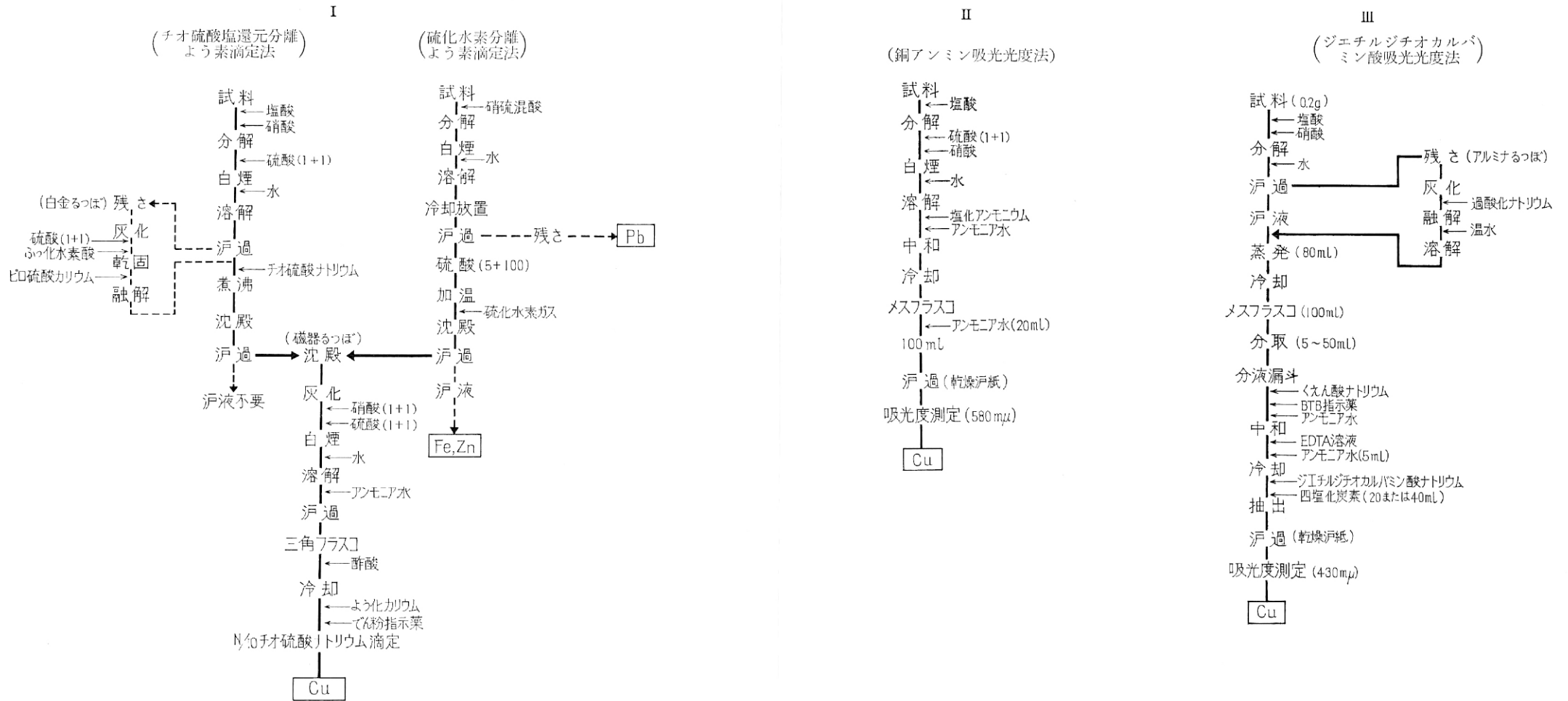
地質調査所化学分析法, No. 44, p. 1~15, 1970

7 illus., 4 tab.

鉍石中の銅分析法として、当所で行なっている方法に、その後検討改良した方法を加えて記述した。よう素滴定法はチオ硫酸塩還元法を主としたが、銅、鉛、亜鉛を系統的に分析できる硫化水素分離法も記載されている。吸光光度法は、銅アンミン法とジエチルジチオカルバミン酸法について定量条件を検討し、分析法とともにその結果を集録した。

543.24+543.42 : 553.43

銅分析法概略系統図



昭和 45 年 2 月 20 日 印刷

昭和 45 年 2 月 25 日 発行

工業技術院地質調査所

印刷者 木 村 正 義

印刷所 創文印刷工業株式会社

東京都荒川区西尾久 7-12-16

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Konosuke SATO, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF
COPPER IN ORES

By
Kōmi KATō

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1970

地質調化学分析
Chem. Anal. Geol.
Surv. J., No. 44, 1970