

No. 45

104(2)

地質調査所化学分析法

鉍石中の亜鉛分析法

地質調査所

昭和45年2月

543. 24/. 25:553. 44

地質調査所化学分析法

所長 佐藤光之助

鉍石中の亜鉛分析法

加藤甲壬

目 次

1. 総 論	1
2. 分析 方法	2
2.1 イオン交換分離-EDTA 滴定法	2
2.2 フェロシアン化カリウム 滴定法	5
2.3 吸光光度法	9
2.4 ポーラログラフ法	12
3. 研 究 資 料	15
3.1 強塩基性陰イオン交換樹脂による亜鉛の定量について	15
3.2 亜鉛-ジソコン錯塩について	17
文 献	20

鉛石中の鉛分析

加藤 甲 壬*

1. 総 論

銅と鉛の合金である真ちゅうは、古代から知られていたが、鉛そのものの歴史は比較的新しく、ヨーロッパで工業的に生産されたのは、18世紀になってからであった。それ以来、鉛は、メッキ材料、合金原料、塗料、顔料、医薬材料、触媒など近代工業の発展と密接に関係して使用されてきた。

このように、われわれの経済生活に重要な鉛も、地殻を構成する元素の平均組成からみれば、鉛石中の平均含有量 40ppm (AHRENS・TAYLOR, 1961) に過ぎない存在である。しかし鉛床として鉛石中に濃集した鉛が、世界各地に広く発見され、合理的な採掘、精練法が確立されるとともに、人類の生活に欠くことのできない金属として、鉛の利用度が高まった。鉛の地球化学的分類は、親銅性元素とされているが、上部鉛石圏では親鉛性、親銅性である。

鉛の主要な鉛物としては、閃鉛鉛物 (ZnS)、ウルツ鉛物 (ZnS)、菱鉛鉛物 (ZnCO₃)、異極鉛物 (Zn₄·(OH)₂·Si₂O₇·H₂O) などがあり、世界で産出する鉛鉛物の大半は、これらによって占められている。わが国では、閃鉛鉛物、ウルツ鉛物が鉛物として主要なもので、その他の鉛鉛物の産出はきわめて少ない。これらの鉛鉛物は、ほとんど方鉛物 (PbS) と共生している。一般には、このほかに黄鉄鉛物 (FeS₂)、黄銅鉛物 (CuFeS₂)、磁硫鉄鉛物 (Fe_{1-x}S_{x=0-0.2})、金、銀と共生し、またカドミウムなどの金属硫化鉛物、その他の非金属鉛物を随伴することが多い。したがって鉛物の種類、およびその構造は複雑多岐にわたっている。

鉛石中の鉛分析法としては、主要成分の品位分析から、きわめて微量の鉛まで、広範囲の定量法が必要であり、かつまた、前記の共存物質による妨害を常に考慮しなければならない。特にカドミウムは、化学的性質が類似するため、その分離には特別な配慮が必要である。

鉛鉛物など硫化鉛物の分解には、通常これまでは、硝酸で硫化物を酸化分解後、塩酸などを加えていた。しかし、いおうの析出固化などの問題が残るため、今回から迅速な分解方法として、最初に塩酸を加えて、硫化物中のいおうを硫化水素ガスとして揮散させたのち、硝酸を加えるように改めた。

分析法のうち、鉛含有率 25% 以下 0.1% 程度の鉛物には、イオン交換分離-EDTA 滴定法を適用する。この方法では、強塩基性陰イオン交換樹脂柱に試料溶液を通すだけで、他の共存元素を容易に分離できる。このため妨害元素の多い場合や、試料を多くはかりとった場合でも障害にならず、共存元素の多い複雑鉛物でも、比較的簡易な操作で精度よく定量できる。

鉛含有率 2% から 50% 程度の鉛物には、フェロシアン化カリウム滴定法を用いることができる。この方法は、カドミウム、銅などを硫化水素によって分離するが、このため操作が複雑となることは止むを得ない。また滴定時の液量、塩化アンモニウムの濃度などを一定にしな

* 技術部化学課

いと誤差の原因となる。このほか、液外指示薬による終点の判別に、やや難点があるので、EDTA 標準溶液によって滴定する方法を、備考に記載した。

0.02～3%程度の亜鉛を含む試料には、ジコンによる吸光光度法を用いる。これまで、微量の亜鉛定量に用いられたジチゾン法にくらべ感度は劣るが、一般的な分析にはじゅうぶんな感度を有し、操作の簡易な利点がある。しかしこの方法では、コバルトの共存は正誤差の原因となるので注意しなければならない。

亜鉛含有率 0.05～10% 程度の、鉄鉱石など、鉄含有率の多い試料には、ポーログラフ法を適用する。本法は操作がたやすく定量範囲も広いので、同種類の試料を多数処理するのに適している。ただし直流ポーログラフでは、コバルト、ニッケルの共存量が多い場合、適用できない。また亜鉛含有率の多い試料の場合、波高の測定に、じゅうぶん注意しないと誤差を大きくする。

なお本書は、加藤甲壬、地質調査所化学課資料 104 (1960) に記載された分析法を基礎とし、JIS M 8124 (1965)、JIS M 8228 (1965) の改良された方法および筆者の実験検討した資料を加えて、改訂版としたものである。ここにあげた分析法以外に、地化学探査を目的とする亜鉛の迅速分析法は、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。

2. 分析方法

2.1 イオン交換分離-EDTA滴定法

2.1.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸で分解し、硫酸を加え硫酸白煙を発生させ、冷後水を加えて加熱溶解し、こし分ける。濾液は塩酸濃度を(1+5)に調節し、強塩基性陰イオン交換樹脂柱に通して亜鉛を樹脂に吸着させる。塩酸(1+5)で樹脂柱を洗浄したのち、塩化アンモニウムを含む希アンモニア水を通して亜鉛を溶離する。この溶液に塩酸ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンを加え、EBT 溶液を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定し、亜鉛とカドミウムの含量を定量する。つぎにジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを加えて、カドミウムのキレートを生じさせ、遊離した EDTA を亜鉛標準溶液で逆滴定し、その差から亜鉛を定量する。

2.1.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸(1+5)
- 3) 硝酸(1+1)
- 4) 硫酸(1+1) (2+100)
- 5) アンモニア性溶離液：塩化アンモニウム 20 g をアンモニア水(7+100) 1000ml に溶解する。
- 6) アスコルビン酸一塩酸溶液：L-アスコルビン酸 $[\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COH}\cdot\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]$ 0.25 g を塩酸(1+5) 100ml に溶解する。第二鉄塩を還元洗浄するために用い、使用のつど調製する。
- 7) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液(10%)：塩酸ヒドロキシルアミン $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}]$ 50 g を水に溶かして 500 ml とする。
- 8) トリエタノールアミン $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}]$ (1+1)

- 9) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム [(C₂H₅)₂N·CS₂Na·3H₂O] (以下DDCと略記)
- 10) 強塩基性陰イオン交換樹脂：例えばアンバーライト IRA-401・IRA-411などで、粒度は65~100メッシュのものを使用する。この約20gを、水を満たした2.1.3第1図(b)のクロマトグラフ管に、水とともに流し入れ、沈降した樹脂柱の長さを約200mmとする。これにアンモニア水(7+100)100mlを毎分5~6mlの流速で通したのち、水約50ml、塩酸(1+5)100ml、水50mlを順次同じ流速で通して洗浄する。最初は、この操作を2回行ない樹脂をR-Cl形に活性化して使用する。使用後の樹脂も前記操作を1回行ない再生して使用する。全操作を通じ樹脂中に気ほうの入らないように注意する。
- 11) M/40 亜鉛標準溶液：標準試薬金属亜鉛(99.99%)0.8172gをビーカー(200ml)にはかりとり、水約20mlを加え時計ざらでおおい、塩酸(1+1)5mlと臭素水1~2mlを加え溶解し、加熱して臭素を追い出し、放冷後、500mlのメスフラスコに移し入れ、水で標線までうすめてよくふりまぜる。この標準溶液1mlは1.6343mgの亜鉛を含有する。
- 12) M/40 EDTA標準溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム [[CH₂N(CH₂COOH)CH₂COONa]₂·2H₂O] 9.31gをはかりとり、水に溶かして1000mlとする。この標準溶液の力価はつぎのようにして標定する。
- M/40 亜鉛標準溶液 10mlを正確に分取し、アンモニア性溶離液 100ml、トリエタノールアミン(1+1)1~2mlおよびEBT溶液2~3滴を指示薬として加えM/40 EDTA標準溶液で滴定し、紫色から完全に青変した点を終点とする。亜鉛相当量をつぎの式によって算出する。

$$f = \frac{G}{V_1 - V_2}$$

ここに f : EDTA 標準溶液 1ml の亜鉛相当量 (g)

G : 亜鉛量 (g)

V₁ : EDTA 標準溶液使用量 (ml)

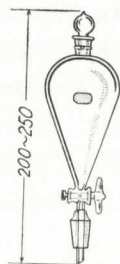
V₂ : 空試験値 (ml)

- 13) EBT 溶液：エリオクローム・ブラック T [(1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ)-6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム塩, C₂₀H₁₂N₅O₇SNa] 0.2gをトリエタノールアミン(1+1)100mlに溶かし、着色びんに保存する。
- 14) 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。

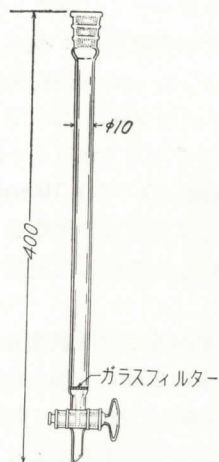
2.1.3 器 具

- 1) 滴下漏斗：第1図(a)のようなもので、クロマトグラフ管の上部に接続して使用する。容量100ml、50mlと100mlの個所に目印をつけておくと便利である。
- 2) クロマトグラフ管：第1図(b)のようなものを使用する。よく洗い、ビュレットスタンドなどで保持し、樹脂を入れたのち、滴下漏斗を接続して使用する。

単位：mm



第1図(a) 滴下漏斗



第1図(b) クロマトグラフ管

2.1.4 操作

- 1) 試料を正確にビーカー (200ml) にはかりとる注1)。
- 2) 少量の水でうろおし、時計ざらでおおい、塩酸 20~30 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) 激しい反応が終わったのち、硝酸 (1+1) 5~10ml を加えて加熱の温度を上げ、完全に分解する。
- 4) 硫酸 (1+1) 10ml を加え、加熱して硫酸白煙を発生させる。
- 5) 放冷後、水 50ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解したのち、冷却し硫酸鉛などを沈殿させる。
- 6) 沈殿は沱紙 (5種B) でこしわけ、硫酸 (2+100) で数回洗浄し、沱液および洗液はビーカー (200ml) に受ける注2)。
- 7) 試料溶液が塩酸 (1+5) になるように塩酸を加え、ふりませたのち、イオン交換樹脂柱の滴下漏斗に移し入れ、少量の塩酸 (1+5) でビーカーを洗浄し、滴下漏斗に入れる。
- 8) 活性化したイオン交換樹脂柱に、毎分 5~6 ml の流速で試料溶液を通して、亜鉛を樹脂に吸着させる注3,4)。
- 9) 滴下漏斗内の溶液が流下し終れば、塩酸 (1+5) 200 ml、つぎにアスコルビン酸一塩酸溶液 100ml、最後に塩酸 (1+5) 100 ml を毎分約 7 ml の流速で通して樹脂柱を洗浄する注5,6)。
- 10) 樹脂に吸着された亜鉛は、アンモニア性溶離液 200ml を用い、毎分約 6 ml の流速で流下させて溶離し、ビーカー (300ml) に受ける。
- 11) この溶液に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 (10%) 約 5 ml とトリエタノールアミン (1

注1) 亜鉛量が約 50mg 以下になるように試料をはかりとる。

注2) 液量はなるべく 100ml 以下になるようにする。

注3) このときの液温は 30~40°C とし、以後の洗浄液、溶離液もすべて 30~40°C とする。

注4) 流下操作中、樹脂柱最上部以下に液面を下げないように注意する。

注5) 銅量が多い場合は、第一銅塩に還元されて樹脂に吸着するので、塩酸 (1+5) でじゅうぶん洗浄してから、アスコルビン酸一塩酸溶液で洗浄する。

注6) 試料はかりとり量が 1g 以上の場合は、塩酸 (1+5) 洗浄液を通常の操作よりも 100ml 以上適宜増量する。

- ＋1) 約5mlを加え、かきまぜたのち、約50°Cに加熱する注7)。
- 12) EBT 溶液2～3滴を加え、よくかきまぜながら M/40 EDTA 標準溶液で滴定し、紫色から完全に青変した点を終点とする注8,9)。
 - 13) ついで、この溶液に DDC 0.3gを固体のまま加え、かきまぜて溶解させる。
 - 14) カドミウムが含まれている場合はキレートを生成して EDTA を遊離するので、これを M/40 亜鉛標準溶液で逆滴定する。
 - 15) 亜鉛標準溶液を1滴ずつゆっくり滴下し、よくかきまぜ、わずかに紫色を帯びて40～60秒間青色に戻らない点を終点とする注10,11)。
 - 16) 同時にアンモニア性溶離液、塩酸ヒドロキシルアミン溶液、トリエタノールアミンなどを試料溶液と同一条件にして空試験を行なう。
 - 17) 亜鉛の含有率はつぎの式によって算出する。

$$\text{亜鉛(\%)} = \frac{f \times (A_1 - A_2 - A_3)}{S} \times 100$$

ここに f : EDTA 標準溶液 1ml の亜鉛相当量 (g)

A₁ : EDTA 標準溶液使用量 (ml)

A₂ : 逆滴定に使用した亜鉛標準溶液の EDTA 標準溶液相当量 (ml)

A₃ : 空試験値 (ml)

S : 試料はかりとり量 (g)

2.2 フェロシアン化カリウム滴定法

2.2.1 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解し、硫酸で白煙を発生させたのち、硫化水素ガスを通じてカドミウム、銅などを分離する。滷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て鉄、マンガンなどを除く。塩酸酸性とし、ウラニル塩を指示薬としてフェロシアン化カリウム標準溶液で滴定し、亜鉛を定量する。

2.2.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+1) (1+2) (1+50)
- 3) 硝酸 (1+1)
- 4) 硫酸 (1+1) (1+10)
- 5) アンモニア水
- 6) 金属亜鉛 : 標準試薬金属亜鉛 (99.99%)。亜鉛の表面が酸化しているおそれのある場合は、塩酸 (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。
- 7) 硫化水素ガス発生用硫化鉄および硫酸 (1+3)
- 8) 硫化水素水 (飽和)
- 9) 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。
- 10) 臭素水 (飽和)

注7) 逆滴定反応促進のため液温を約50°Cにする。

注8) カドミウム共存量が1mg以下の場合には、DDC 0.1gを加えたのち滴定し、13)～15)の操作を省略してもよい。

注9) 滴定はセミマイクロピペット (容量10ml/0.05ml目盛付) によって行なう。亜鉛量が5mg以下の場合には M/100 EDTA 標準溶液、30mg以上の場合には M/20 EDTA 標準溶液を用いる。

注10) 亜鉛標準溶液の最初1～2滴を滴下したとき紫色を帯び、60秒を経過しても紫色のままならカドミウムは含まないものとみなす。

注11) 試料中のカドミウム量が多く、終点の変色が不明瞭のときは、DDCを0.2～0.3g追加する。

- 11) 過酸化水素水 (1+10)
- 12) 塩化アンモニウム
- 13) 塩化アンモニウム洗液：塩化アンモニウム 20 g およびアンモニア水 10ml に水を加えて 1000ml とする。
- 14) 炭酸アンモニウム
- 15) アセトン [CH₃COCH₃]
- 16) N/10 フェロシアン化カリウム標準溶液：フェロシアン化カリウム [K₄Fe(CN)₆•3H₂O] 21.6 g を 300ml の水に溶解し、こし分けたのち、水を加えて全量を 1000ml とする。この溶液の力価の標定は、つぎのように行なう。標準試薬金属亜鉛 (99.99%) 0.25g を正確にピーカー (300ml) にはかりとり、塩酸 (1+1) 20ml を加えて完全に溶解したのち、水約 100ml と塩化アンモニウム 14g を加え、リトマス試験紙 (赤色) を用いてアンモニア水で中和したのち、塩酸 5ml を加える。水を加えて液量を約 200ml としたのち以下 2.2.4 23)~31) に準じて亜鉛を滴定し、つぎの式によって亜鉛相当量を算出する。

$$f = \frac{G}{A_1 - A_2}$$

ここに f：フェロシアン化カリウム標準溶液 1ml の亜鉛相当量 (g)

G：亜鉛はかりとり量 (g)

A₁：フェロシアン化カリウム標準溶液使用量 (ml)

A₂：空試験値 (ml)

- 17) リトマス試験紙 (赤色, 青色)
- 18) ウラニル塩溶液：酢酸ウラニル [UO₂(CH₃COO)₂•2H₂O] または硝酸ウラニル [UO₂(NO₃)₂•6H₂O] の結晶 10g を水に溶解し、100ml とする。

2.2.3 器具

- 1) 磁製呈色反応ざら：寸法(mm) 110×90 凹面の数 12

2.2.4 操作

- 1) 細粉試料 0.5~1g を正確にピーカー (200ml) にはかりとる注 12)。
- 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) 激しい反応が終わったのち、硝酸 (1+1) 5~10ml を加えて加熱の温度を上げ、完全に分解する。
- 4) 硫酸 (1+1) 2ml を加え加熱して硫酸白煙を発生させ、ほとんど乾固させる注 13, 14)。
- 5) 放冷後、塩酸 (1+1) 6ml を加え、砂浴上で徐熱して可溶性塩を溶解する注 15)。
- 6) 温水 100ml を加えて、ほぼ塩酸 3, 水 100 の容量比とする注 16)。

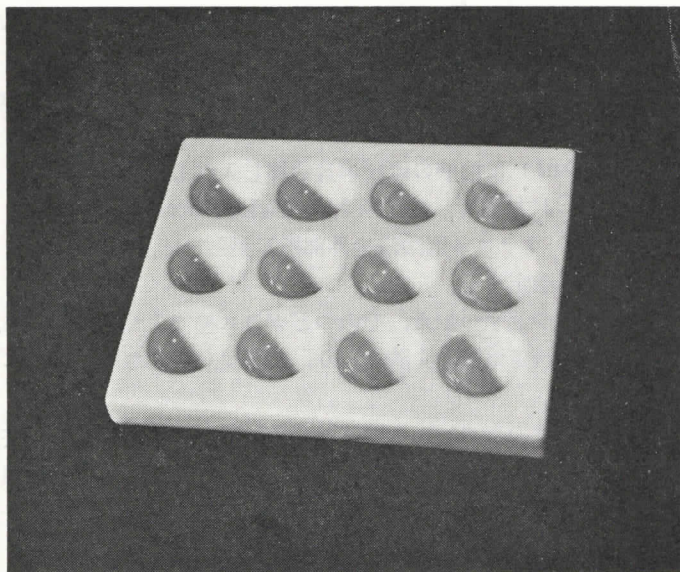
注12) 亜鉛量が 250 mg 以下となるように、はかりとる。

注13) 硫酸の残量が多いと、2.2.4 6) の酸濃度に影響する。

注14) 試料中に鉛の含有率が多い場合は、水 30~50ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解したのち冷却する。1~2 時間放置後、濾紙 (5種C) を用いて濾過し冷硫酸 (1+10) で洗浄する。この沈殿は鉛の定量に利用することができる。

注15) 試料中にカドミウムを含まず、銅、ひ素などの含有率が約 2% 以下の場合には、このあと、ただちに塩化アンモニウム 5g および水約 30ml を加え 2.2.4 14) 以下の操作により亜鉛を定量する。

注16) 塩酸濃度 3+100 は亜鉛とカドミウムの分離に最適な酸濃度で、これより酸濃度が薄いと硫化亜鉛を共沈し、酸濃度が濃いと両者共に沈殿しない。



第2図 磁製呈色反応ざら 寸法(mm) 110×90 凹面の数 12

- 7) 液温を80~90°Cにして20~30分間、硫化水素ガスを通じる。
- 8) 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、濾液はビーカー(500ml)に受ける。
- 9) 洗浄は硫化水素飽和塩酸溶液を用い、手早く行ない、濾液と洗液は主液として保存する。
- 10) 濾紙上から塩酸(1+2)9mlを滴下して沈殿を溶解し、この液は7)で硫化物を沈殿させたもとのビーカーに受け、温湯約100mlで洗浄する。
- 11) この溶液を加熱して7)~9)と同様に操作する^{注17)}。
- 12) 濾液および洗液は9)の主液に合わせ、加熱蒸発して液量を約50mlとする。
- 13) 臭素水(飽和)1~2ml¹⁾または過酸化水素水(1+10)1~2mlを加え、加熱して鉄などを酸化する。
- 14) 塩化アンモニウム5gを加え溶解したのち、かきまぜながらアンモニア水15mlを一度に加えて鉄などを沈殿させる。
- 15) これに臭素水(飽和)10~20mlを加え、数分間煮沸する。
- 16) しばらく静置したのち、濾紙(5種A)を用いて濾過し、ビーカー(500ml)に受ける。
- 17) 塩化アンモニウム洗液で数回洗浄し、濾液および洗液は主液として保存する。
- 18) 沈殿は水で、もとのビーカーに洗いおとし、塩酸(1+1)10mlを加え、加熱して溶解する。
- 19) 塩化アンモニウム3gを加え溶解したのち、14)、15)と同様に操作する。
- 20) 沈殿は、もとの濾紙を用いて濾過し、濾液および塩化アンモニウム洗液による洗浄液は17)の主液に合する^{注18)}。

注17) 沈殿は銅の定量に使用することができる。

注18) 鉄が多量に存在する場合は、亜鉛が水酸化鉄の沈殿に吸着され、低値の原因となるから、さらに再沈殿操作を繰り返す。ただし、この場合は塩化アンモニウムは加えない。

- 21) この溶液を加熱して、過剰の臭素を除去するとともに、液量が約 200ml になるまで蒸発させる^{注19)}。
- 22) リトマス試験紙 (青色) を用い、塩酸を滴下して中和し、さらに 5ml 過剰に加える^{注 20)}。
- 23) 別のビーカー (200ml) に溶液のほぼ半量を移し入れる^{注 21)}。
- 24) 残りの半量を 100°C に加熱し、硫化水素水 (飽和) 25ml を加える。
- 25) 75~85°C の液温で、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。
- 26) はじめは標準溶液を少量ずつ加え、そのつどガラス棒でよくかきまぜる。
- 27) ガラス棒を用いて被滴定溶液の 1 滴をとり、磁製呈色反応さらに点滴してある外部指示薬と、まぜ合わせる。
- 28) しばらくして、黄緑色のウラニル塩溶液が淡かつ色に変わったときを終点とする。
- 29) これに未滴定の半量を戻し入れ、硫化水素水 (飽和) 25ml を加え加熱して、25), 26) と同様に操作する。
- 30) 予想終点に近づいてからは、標準溶液を 1~2 滴ずつ加え、27), 28) と同様操作して終点をきめる。
- 31) 同時に、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にして空試験を行なう。
- 32) 亜鉛の含有率はつぎの式によって算出する。

$$\text{亜鉛 (\%)} = \frac{f \times (A_1 - A_2)}{S} \times 100$$

ここに f : フェロシアン化カリウム標準溶液 1ml の亜鉛相当量 (g)

A₁ : フェロシアン化カリウム標準溶液使用量 (ml)

A₂ : 空試験値 (ml)

S : 試料はかりとり量 (g)

備考

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

- 1) 2.2.4 1)~21) まで操作したのち冷却し、メス フラスコ (250ml) に移し入れ、水を用いて正しく 250ml とし、じゅうぶんふりまぜる。
- 2) この溶液の一定量を (亜鉛量が 10~20mg になるように) 正確にピペットでビーカー (300ml) に分取し、水で液量を約 100ml としたのち、緩衝溶液 20ml を加えて pH を約 5 に調節する^{注 22)}。
- 3) これにふつ化アンモニウム溶液 (5%) 2.5ml、チオ硫酸ナトリウム溶液 (10%) 5ml を加えよくかきまぜる^{注23, 24)}。
- 4) キシレノールオレンジ溶液数滴を指示薬として加え、M/40 EDTA 標準溶液で滴定を行ない、赤紫から完全に黄色になった点を終点とする^{注 25, 26)}。

注19) 汚液にマンガンが残存するおそれがあるときは、さらに適量のアンモニア水、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わける。

注20) この溶液に含まれる塩化アンモニウムの量は、通常 20g 以下である。

注21) おおよその亜鉛含有率がわかっている試料は二等分することなく、そのまま滴定する。

注22) 緩衝溶液：酢酸アンモニウム 77g を水に溶解し、水酢酸 60ml を加えて 1000ml とする。

注23) ふつ化アンモニウム溶液 (5%) : ポリエチレンびんに保存する。こんせき量の鉄などのマスキング剤として使用する。

注24) チオ硫酸ナトリウム溶液 (10%) : こんせき量の銅などのマスキング剤として使用する。

注25) キシレノールオレンジ溶液：キシレノールオレンジ (XO) [3,3'-ビス[N,N'-ジ(カルボキシメチル)-アミノメチル]-O-クレゾールホフタレイン。C₃₁H₃₂N₂O₁₃S] 0.1g を水 100ml に溶解する。

注26) 滴定はセミマイクロピレット (容量 10ml/ 0.05ml/ 目盛付) によって行なう。

- 5) 試薬，液量を試料溶液と同一条件にして空試験を行ない，亜鉛含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{亜鉛 (\%)} = \frac{f \times (A_1 - A_2)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

ここに f : EDTA 標準溶液 1 ml の亜鉛相当量 (g)

A₁ : EDTA 標準溶液使用量 (ml)

A₂ : 空試験値 (ml)

S : 試料はかりとり量 (g)

V : 試料液の全量 (ml)

v : 試料液の分取量 (ml)

2.3 吸光度法

2.3.1 要 旨

試料を塩酸および硝酸で分解後，過塩素酸を加えて白煙を発生させる。その一定量を分取し，くえん酸アンモニウムを加え，アンモニア水で pH を 8.3 に調節したのち，ジチゾン-ベンゼン溶液で亜鉛などを抽出する。ベンゼン相を希アンモニア水で洗浄したのち，抽出した亜鉛を希塩酸に逆抽出する。この塩酸溶液を水酸化ナトリウムで中和し，銅のマスキングにシアシアセトアミドを加え，緩衝液で pH 9 に調節する。これにジコンを加えて，亜鉛ジコン錯塩の青色を呈色させ，その吸光度を測定して亜鉛を定量する。

2.3.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+100)
- 3) 硝酸 (1+1)
- 4) 硫酸 (1+1)
- 5) 過塩素酸
- 6) ふっ化水素酸
- 7) アンモニア水 (1+1) (1+100) (1+1000)
- 8) 水酸化ナトリウム溶液 (1%)
- 9) ピロ硫酸ナトリウム
- 10) 緩衝溶液：ほう酸 6.2 g と塩化カリウム 7.5 g を水 500ml に溶解し，この 50ml に水酸化ナトリウム溶液 (1%) 17ml を混合する。
- 11) 亜硫酸ナトリウム溶液 (25%)
- 12) くえん酸アンモニウム溶液：くえん酸アンモニウム [(NH₄)₆C₆H₅O₇·H₂O] または，くえん酸二アンモニウム [(NH₄)₂HC₆H₅O₇] 20 g を水 50ml に溶解し，BTB 溶液を指示薬として 1~2 滴を加え，アンモニア水 (1+1) を滴下して，わずかに青変させ，水で液量を 100 ml とする。これを分液漏斗 (500ml) に移し入れ，ジチゾン-ベンゼン溶液 (0.05%) 1 ml とベンゼン 5 ml を加え約 2 分間はげしくふりまぜ，混入している重金属を抽出する。下層の水溶液をもとのビーカーに戻し，ベンゼン相を捨てる。ベンゼン相が緑色を呈するまでこれを繰り返す，最後にベンゼン 10ml で溶液中のジチゾンを抽出除去する。
- 13) ベンゼン [C₆H₆]
- 14) ジチゾン-ベンゼン溶液 (0.05%)：ジチゾン [ジフェニルチオカルバゾン (C₆H₅·N

=N—CS—NH·NH·C₆H₅〕0.25 g を分液漏斗 (500ml) にとり、ベンゼン 100ml を加えふりまぜて溶解する。アンモニア水 (1+100) 100ml および亜硫酸ナトリウム溶液 (25%) 5 ml を加え、約 1 分間はげしくふりまぜる。しばらく静置して 2 層に分離したのち、下層の水溶液を別の分液漏斗 (500ml) に移す。これに塩酸 (1+1) を加えて微酸性とし、ベンゼン 100ml を加え、約 1 分間はげしくふりまぜる。2 層に分離するまで静置し、下層の水溶液は捨てる。ベンゼン相に水 50ml を加え、ふりまぜて洗浄する。分離した水相を捨て、ベンゼン相はベンゼンで 500ml にうすめる。かっ色びんに入れ、冷暗所に保存する。

- 15) シアンアセトアミド溶液 (2%) [NCCH₂CONH₂]
- 16) ジンコン溶液 (0.1%) : ジンコン [5-(カルボキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)-3-フェニル-ホルマザン-ナトリウム塩 HOC₆H₄SO₃NaN : NC(C₆H₅) : NNHC₆H₄COOH] 0.10 g を水酸化ナトリウム溶液 (1%) 8 ml に溶解し、水で 100ml にうすめ、かっ色びんに入れる。この溶液は冷暗所で約 1 週間保存できるが、亜鉛標準溶液の 0.05mg および 0.1mg 相当量を取り、2.3.3 注 37) と同様に処理し、吸光度を測定する。検量線の吸光度と比較してジンコン溶液の安定性を確認してから使用する。
- 17) 亜鉛標準溶液 (Zn 0.025mg/ml) : 標準試薬金属亜鉛 (99.99%) 0.1250 g を塩酸 (1+1) 10ml に溶解し、放冷後メスフラスコ (500ml) に移し入れ、水を標線まで加えてよくふりまぜ原液とする。この溶液 1 ml は亜鉛 0.25mg を含有する。使用のつど、この原液から正確に 10ml をメスフラスコ (100ml) にとり、水でうすめて亜鉛 0.025mg/ml の標準溶液とする。
- 18) 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 C₂₇H₂₈O₅Br₂S] 0.10 g をエチルアルコール [C₂H₅OH] (95v/v%) 20ml に溶解し、水で 100ml にうすめる。
- 19) ニュートラルレッド溶液 : ニュートラルレッド [C₁₅H₁₇ClN₄] 0.10 g をエチルアルコール [C₂H₅OH] (95v/v%) 70ml に溶解し、水で 100ml にうすめる。かっ色びんに保存する。

2.3.3 操 作

- 1) 試料を正確にピーカー (200ml) にはかりとり、少量の水でうるおす^{注 27)}。
- 2) 時計ざらでおおいながら塩酸 20ml を加え、砂浴上の低温部で徐々に加熱し分解する。
- 3) つぎに硝酸 (1+1) 10ml を加えて完全に分解したのち、過塩素酸 10ml を加え加熱蒸発して濃厚な白煙を、じゅうぶん発生させたのち放冷する^{注 28)}。
- 4) 温水 50ml を加え、加温して可溶性塩を溶解し、沱紙 (5種 C) を用いて沱過し、残さは温塩酸 (1+100) で 4~5 回、そのあと温水で約 10 回じゅうぶんに洗浄する^{注 29, 30, 31)}。

注 27) 試料は亜鉛の含有率に応じ、表 1 を標準としてはかりとる。

表 1	亜鉛の含有率 (%)	試料はかりとり量 (g)
	0.5 未満	0.5
	0.5~3.0	0.2

注 28) 試料中に鉛を含有する場合は、過塩素酸のかわりに硫酸 (1+1) 10ml を加え、じゅうぶん白煙を発生させたのち放冷する。

注 29) 洗浄が不完全で過塩素酸が残っていると灰化時爆発することがあるから、洗浄はじゅうぶんにする。

注 30) 鉛を含む場合は可溶性塩を溶解後、放冷して硫酸鉛を完全に沈殿させたのち沱過し、冷硫酸 (1+10) で洗浄する。

注 31) 不溶解残さが少なく、その中に亜鉛を含まない場合は、可溶性塩を溶解したのち、2.3.3 10) 以下により操作する。

- 5) 滷液および洗液はメスフラスコ (250ml) に受け、主液として保存する。
- 6) 残さは滷紙ごと白金るつぼに移し入れ、徐々に加熱して乾燥したのち灰化する。
- 7) 冷却後残さが湿る程度の硫酸 (1+1) と約 5ml のふっ化水素酸を加え、砂浴上で静かに加熱して二酸化けい素を揮散させ、硫酸を蒸発して乾固させる。
- 8) ピロ硫酸ナトリウム約 3g を加え、はじめは低温で加熱し、しだいに温度を上げて内容物が暗赤色を呈するまで加熱し、残さを完全に融解する^{注32)}。
- 9) 冷却後白金るつぼに温水を加え、加熱して融成物を溶解し、ビーカー (200ml) に入れ白金るつぼを温水で洗淨した液もこれに加える。
- 10) この溶液を常温まで冷却したのち、5) の主液の入っているメスフラスコに洗い移して合併し、標線まで水を加えてよくふりまぜる。
- 11) この溶液から試料の亜鉛含有率に応じて一定量を正確にビーカー (100ml) に分取する^{注33,34)}。
- 12) これにくえん酸アンモニウム溶液 5ml を加え pH メーターを使い、アンモニア水 (1+1) を滴下して pH 8.3 ± 0.2 に調節したのち、分液漏斗 (200ml) に移し入れる。
- 13) ジチゾン-ベンゼン溶液 35ml を加え、約 2 分間はげしくふりまぜて亜鉛ジチゾン錯塩などを抽出し、しばらく静置して 2 層に分離したのち、下層の水溶液相を捨てる。
- 14) 残ったベンゼン相にアンモニア水 (1+1000) 100ml を加え、約 30 秒間はげしくふりまぜ、しばらく静置して 2 層が完全に分離したのち、下層の水相を捨てる^{注35)}。
- 15) あとのベンゼン相に塩酸 (1+100) 10ml を加え、約 2 分間はげしくふりまぜ 亜鉛を塩酸溶液に逆抽出する^{注36)}。
- 16) 静置して 2 層に分離後、下層の塩酸溶液をメスフラスコ (50ml) に移し入れ、ベンゼン相は水約 5ml ずつで 2 回洗淨し、水相をメスフラスコに加える。
- 17) メスフラスコ中の溶液にニュートラルレッド溶液を指示薬として、1~2 滴を加え、水酸化ナトリウム溶液 (1%) を滴下して桃色から黄色になるまで中和する。
- 18) シアンアセトアミド溶液 (2%) 5ml, 緩衝溶液 5ml, ジンコン溶液を正確に 5.00ml 加え、水を標線まで加えてよくふりまぜる。
- 19) この溶液の一部を光電光度計の吸収セルにとり、ジンコン溶液添加後すみやかに水を対照として波長 620m μ 付近における吸光度を測定する。
- 20) あらかじめ作ってある検量線より亜鉛含有率を求める。

2.3.4 検量線の作り方

亜鉛標準溶液 (Zn 0.025mg/ml) 0~5.00ml をメスフラスコ (50ml) にとり、塩酸 (1+100) 10ml と水を加えて液量を約 20ml とする。以下 2.3.3 17)~19) の操作に従って吸光度を測定し、亜鉛量と吸光度との関係線を作る。ジンコン試薬が変わったときは検量線を作らなす。検量線の一例を第 3 図に示す。

注32) ピロ硫酸カリウムを使用すると、あとの操作で難溶性の過塩素酸カリウムが析出するので使用しないこと。

注33) 分取量は試料の亜鉛含有率に応じ標準としてつぎの表 2 に従う。

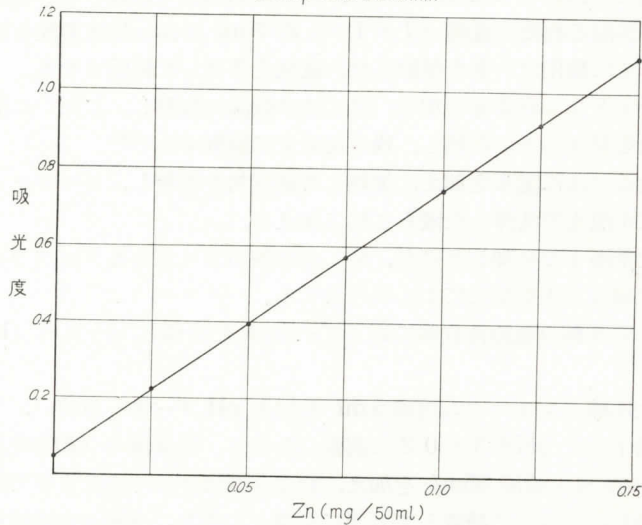
	亜鉛含有率 (%)	分取量 (ml)
表 2	0.2 未満	25.00
	0.2~1.0	10.00
	1.0~3.0	5.00

注34) 分取液中に鉄とビスマスは各 1mg, 銅は 0.5mg まで共存しても支障とはならない。

注35) 2 層の境界が半乳状化したとき、この部分を捨てると低値となり、残すと鉄の除去が不完全となるのでじゅうぶんに静置して 2 層の完全分離をする。

注36) このとき銅も一部 (0.01~0.03mg) 逆抽出されるが、シアンアセトアミド溶液 (2%) 5ml の添加により銅 0.1mg までは、じゅうぶんマスクすることができる。

平間分光光度計 6型
620 μ .吸収セル10mm



第3図 亜鉛検量線 (ジソコン法) の一例

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乾固する。塩酸と温水に溶解し、塩化アンモニウム溶液を用いて中和したのち、この溶液を塩化アンモニウム溶液に少量ずつ加える。これにゼラチン溶液を加え、液量を一定にしたのち、乾燥濾紙で濾過する。濾液の一定量を取り、常法によってポーラログラムをとり、波高を測定して亜鉛を定量する。

2.4.2 試 薬

- 1) 塩酸
- 2) 塩酸 (1+1) (1+5)
- 3) 硝酸 (1+1)
- 4) 硫酸 (1+1)
- 5) ふっ化水素酸
- 6) アンモニア水
- 7) 臭素水 (飽和)
- 8) 過酸化水素水 (1+10)
- 9) 硫化水素ガス発生用硫化鉄および硫酸 (1+3)
- 10) 窒素または水素ガス (ボンベ)
- 11) 金属水銀
- 12) 塩化アンモニウム溶液: 塩化アンモニウム 214 g を水に溶解し、アンモニア水 270 ml を加え、水で 1000 ml にうすめる。
- 13) 過マンガン酸カリウム溶液 (2%)
- 14) 塩化第二水銀溶液 (飽和)

- 15) 水酸化ナトリウム溶液 (10%)
- 16) 水酸化カリウム溶液 (60%)
- 17) ピロガロール-アルカリ性溶液：ピロガロール $[C_6H_3(OH)_3]$ 5 g を水 15ml に溶解し、5~6 倍容量の水酸化カリウム溶液 (60%) に混合する。
- 18) ゼラチン溶液 (0.2%)：ゼラチン 1 g を約 200ml の温水に溶解し、水を加えて 500ml とする。腐敗しやすいので、なるべく使用のつど調製する。
- 19) 亜鉛標準溶液：標準試薬金属亜鉛 (99.99%) 1.0001 g をビーカーにはかりとり、水約 20ml を加え時計ざらでおおい、塩酸 (1+1) 10ml と臭素水 1~2 ml を加え溶解し、加熱して臭素を追い出し、放冷後、水で正確に 500ml にうすめる。この標準溶液 1 ml は 2 mg の亜鉛を含有している。

2.4.3 装 置

ポーラログラフ装置一式

2.4.4 操 作

- 1) 試料を正確にビーカー (200ml) にはかりとる^{注37)}。
- 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) 激しい反応が終わったのち、硝酸 (1+1) 5~10ml を加えて、加熱の温度を上げ完全に分解する。
- 4) ほとんど乾固し、放冷後、塩酸 3~5 ml を加え、再び加熱し、軽く乾固する^{注38)}。
- 5) わずかに冷却し、塩酸 (1+1) 3~5 ml と温水 5 ml を加え、加熱して可溶性塩を溶解し、放冷する^{注39,40)}。
- 6) この溶液をふりまぜながら塩化アンモニウム溶液を加え、わずかに沈殿が生ずるまで中和し、冷却する。
- 7) 塩化アンモニウム溶液 50ml を入れたメスフラスコ (100ml) をふりまぜながら、中和した溶液を少量ずつ加え、洗液もこれに加え、常温まで冷却する。
- 8) これにゼラチン溶液 (0.2%) 5 ml を加え、水で正しく 100ml とし、じゅうぶんにふりまぜたのち静置する^{注41)}。
- 9) この上澄み液を乾燥濾紙 (5種 B) を用いて濾過し、濾液は最初の数 ml を捨てたのちポーラロ用電解容器にとる。
- 10) 電解容器の底部を通る白金対極が浸る程度に水銀を加え、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 1 cm に調節する。
- 11) 電解容器の溶存酸素除去用ガス導入口に長さ 10~15 cm 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と接続する。

注37) 試料は亜鉛含有率に応じ、つぎの表 3 によりはかりとる。

	亜鉛含有率 (%)	試料はかりとり量 (g)
表 3	1.0 未満	1.0
	1.0~5.0	0.5
	5.0 以上	0.1

注38) 乾固は強熱を避け、300°C 以下で乾燥する程度とする。

注39) 塩酸および硝酸で完全に分解しない場合は、可溶性塩を溶解させ、温水でうすめてこし合わせる。残さを濾紙とともに白金ろつばに移して灰化したのち、少量の硫酸 (1+1) ふっ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し、はじめの濾液と合併する。液量を約 10ml に濃縮し、2.4.4 6) 以下の操作を行なう。

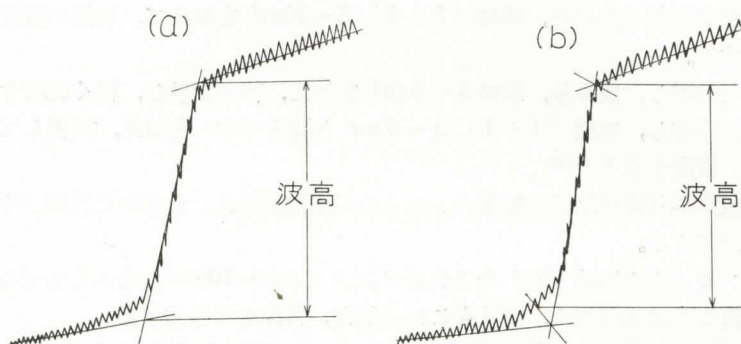
注40) 比較的多量に銅を含む場合は、常法により硫化水素ガスを通じて銅を分離する。過酸化水素水 (1+10) を用いて鉄を酸化し、液量を約 10ml まで濃縮したのち、2.4.4 6) 以下の操作を行なう。

注41) 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、ゼラチン溶液を 10ml 加えるとよい。

- 12) 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-アルカリ性溶液の各洗気びんを通してのち、電解容器に通ずるようにする。
- 13) 25°C の一定温度に保たれた恒温槽に電解容器を浸したのち、窒素または水素ガスを数分間徐々に通じて、電解液中の溶存酸素を追い出す。
- 14) 溶存酸素を完全に追い出したのち、ガス導入口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する。
- 15) 常法によって -1.0 ~ -1.5V 間のポーラログラムをとり、亜鉛の半波電位の位置にできた波高を測定する^{注42,43)}。
- 16) あらかじめ作成してある検量線などによって亜鉛の含有率を算出する。

2.4.5 波高のはかり方と検量線の作り方

- 1) 波高のはかり方は通常つぎのとおりに行なうのを標準とする。
 残余電流および拡散電流のおおのこの波の中心線を引き、つぎに半波電位の位置の曲線に接線を引き、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4図 (a)。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4図 (b)。



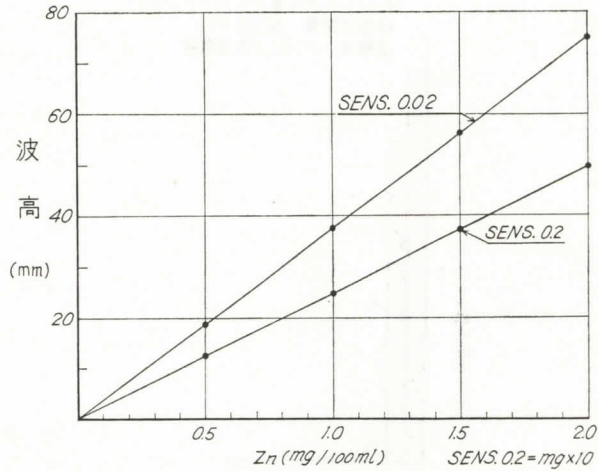
第4図 (a), (b) 波高のはかり方

- 2) 検量線の作成などは通常つぎのとおり行なう。
 (a) 同一試料 (鉄共存量により影響されるから、分析試料と鉄量がほぼ同じもの) を一定量ずつ数個はかりとり、2.4.4 1) ~ 5) に準じて操作し、可溶性塩を溶解したのち、それぞれ異なる既知亜鉛量 (通常試料中の亜鉛含有量とほぼ同量およびその上下とする) を添加し、以下 2.4.4 6) ~ 15) に準じて操作し、添加亜鉛量を横軸として、波高を縦軸とした関係直線を引き、原点からこの関係直線に平行線を引いて検量線とする。検量線の一例を第5図に示す。

注42) この方法による亜鉛の半波電位は -1.4V vs. S. C. E であるが、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。

注43) コバルトを共存する場合は、亜鉛と重複する還元波を与え、正誤差の原因となるので、表4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。

	亜鉛含有率 (%)	コバルト共存の許容範囲 [Co (%) / Zn (%)]
表4	0.1 未満	約 0.2 以下
	0.1~1.0 未満	約 0.15 以下
	1.0 以上	約 0.1 以下



第5図 亜鉛検量線（ポーラロ法）の一例

(b) 2.4.4 9) 以下の操作でなるべく多量の電解液を用いてポーラログラムを記録したのち、これになるべく小容量の亜鉛標準溶液の一定量を数回加え、そのつど電解液をじゅうぶん均一にしたのち、ポーラログラムを記録する。波高の増加と亜鉛添加量によって、試料中の亜鉛含有率を算出する。

(c) 亜鉛含有率既知の標準試料（分析試料になるべく近似な組成のもの）を分析試料とならべて同時に操作し、得られた波高を比較して亜鉛含有率を求める。

3. 研究資料

3.1 強塩基性陰イオン交換樹脂による亜鉛の定量について

3.1.1 溶離液の使用量

亜鉛標準溶液の一定量を取り、2.1.4 に準じ操作して、強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させる。洗浄後、アンモニア性溶離液を用いて溶離を行ない、流下液を 25ml ごとに分取して、EDTA 標準溶液で滴定した結果を、第6図にヒストグラムで示す。

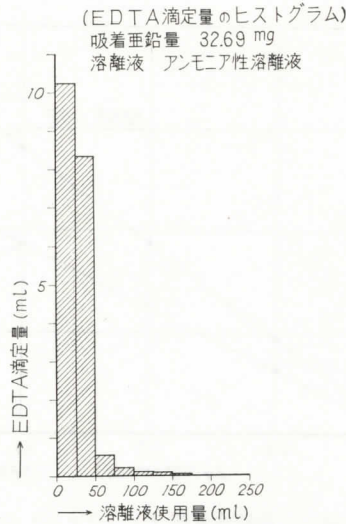
この実験結果から、アンモニア性溶離液は 200ml を使用すれば、吸着している亜鉛を完全に溶離することができる。

3.1.2 洗浄液の使用量

洗浄液の適正な使用量を検討するため、亜鉛標準溶液の一定量に、妨害イオンを添加して、イオン交換樹脂を通し、亜鉛などを吸着させる。塩酸（1+5）300~600ml で洗浄したのち、アンモニア性溶離液 200ml で溶離し、EDTA 標準溶液で滴定した結果が表5である。

表5 洗浄液の適正使用量

Zn採取量(mg)	妨害イオン添加量(mg)	HCl(1+5)洗浄液 使用量(ml)	M/40EDTA滴定量(ml)	Zn定量値(mg)
10.0	Fe ³⁺ 100 Ca ²⁺ 50 Mg ²⁺ 50	300	6.04	10.08
"	"	400	6.00	10.01
"	"	500	5.99	10.00
"	"	600	5.99	10.00



第6図 溶離液中の亜鉛量

塩酸洗浄液 300ml で洗浄したものは、鉄がかなり残留していることが、チオシアン酸カリウム溶液の着色によって確認された。また EDTA 標準溶液の滴定量も多いので、洗浄液 300 ml では、じゅうぶん洗浄できないことがわかった。洗浄液 400ml 以上では、鉄がほとんど検出されず、滴定量も一定となることから、塩酸 (1+5) 400ml 以上で洗浄することが必要である。この場合洗浄液を多く使用しても、表 5 で明らかなように亜鉛の損失は認められなかった。

3.1.3 共存イオンの影響

亜鉛標準溶液の一定量に、妨害イオンをそれぞれ 50mg 添加して、2.1.4 に準じて、イオン交換樹脂を通したのち、塩酸 (1+5) 400ml で洗浄する。つぎにアンモニア性溶離液 200ml で溶離したものを、EDTA 標準溶液で滴定して、表 6 に示すような結果を得た。鉄、銅、ニッケル、コバルト、鉛、カルシウム、マグネシウムはイオン交換樹脂によって、完全に分離され影響しない。

表 6 共存イオンの影響

Zn採取量(mg)	イオン添加量(mg)	M/40EDTA滴定量(ml)	Zn 定量値(mg)
10.0	—	5.99	10.00
"	Fe ³⁺ 50	6.00	10.01
"	Cu ²⁺ 50	6.00	10.01
"	Ni ²⁺ 50	5.99	10.00
"	Co ²⁺ 50	5.99	10.00
"	Pb ²⁺ 50	5.98	9.98
"	Ca ²⁺ 50	5.99	10.00
"	Mg ²⁺ 50	5.99	10.00

3.1.4 亜鉛と共存するカドミウムの逆滴定

カドミウムは強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着し、アンモニア性溶離液によって、亜鉛とともに溶離する。しかしカドミウムは、DDC を過剰に加えると、カドミウム-EDTA よりも安定な、カルバミン酸キレートを生成するので、マスキングできる。

亜鉛標準溶液とカドミウム標準溶液の一定量を、EDTA 標準溶液で滴定したのち DDC を添加する。遊離した EDTA を亜鉛標準溶液で逆滴定し、亜鉛量を算出したものが表7である。カドミウム量が多くなると、カルバミン酸キレート沈殿を生成する。このため滴定反応の進行が妨げられるが、表7程度のカドミウムが共存しても、逆滴定によって、亜鉛の定量を支障なく行なうことができる。

表7 カドミウムの影響

Zn 採取量(mg)	Cd 添加量(mg)	DDC 添加量(g)	Zn 定量値(mg)
0	5.0	0.5	0.03
0	10.0	"	0.05
10.0	0	"	9.96
"	5.0	"	10.06
"	10.0	"	10.08

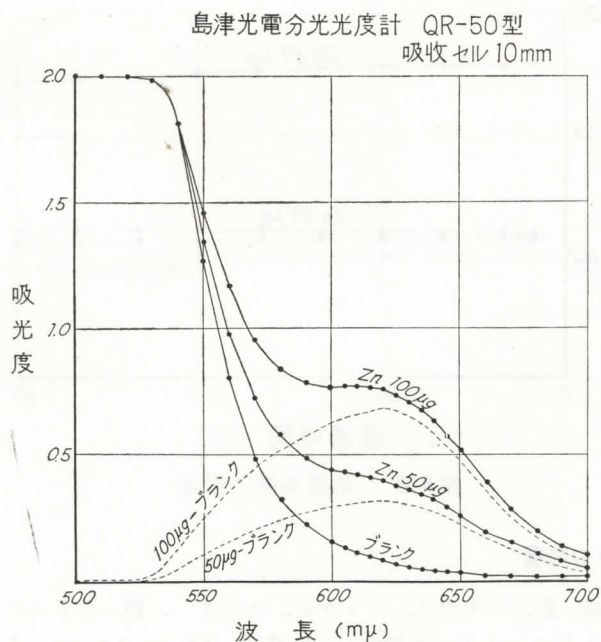
3.2 亜鉛-ジコン錯塩について

3.2.1 吸収曲線

2.3.4により操作して吸収曲線を求め第7図を得た。この図で明らかなように短波長側でブランクの吸収が大きく、吸収極大波長が不明瞭である。このためブランクの吸光度を差引いた真の亜鉛-ジコン吸光度を点線により表示した。これにより吸収極大は $620m\mu$ であることが明らかとなり、検量線は $620m\mu$ 付近で測定することとした。

3.2.2 pH の影響

亜鉛標準溶液 $25\mu g$ をメスフラスコ (50ml) にとり、水酸化ナトリウム溶液 (1%) で中和し、シアンアセトアミド溶液 (2%) 5 ml を加える。別に水 50ml に緩衝液 10ml を加え、



第7図 亜鉛-ジコンの吸収曲線の一例

pH メーターで所定の pH に調節した溶液と、5.0ml のジンコン溶液 (0.1%) を前記のメスフラスコに加えて、正しく 50ml としたものについて、620m μ の吸光度を測定した結果を表 8 に示す。pH 8.5~9.5 の範囲で一定かつ最高の吸光度が得られるので、pH 9.0 付近での発色が適当である。

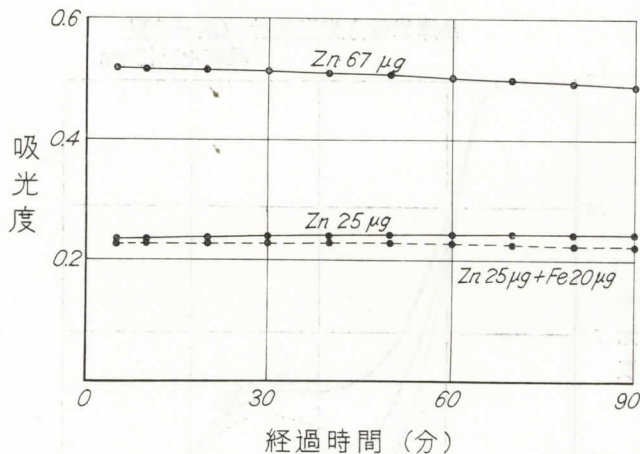
表 8 pH の影響

Zn 採取量(μ g)	呈色液の pH	620m μ 吸光度	Zn 測定値(μ g)
25	7.5	0.211	23.2
"	8.0	0.220	24.7
"	8.5	0.222	24.9
"	9.0	0.223	25.0
"	9.5	0.223	25.0
"	10.0	0.221	24.8

3.2.3 放置時間の影響

実際の鉱石試料による亜鉛 67 μ g と、標準溶液による亜鉛 25 μ g について、亜鉛-ジンコン錯塩の呈色安定性を検討し、その結果を第 8 図に示した。ジンコン溶液で発色後、時間の経過に従って、実際試料の吸光度は、わずかに低下し、標準溶液による亜鉛 25 μ g のものは、わずかではあるが吸光度の増加する傾向が認められた。同じく亜鉛 25 μ g に、鉄 20 μ g を添加した場合の吸光度を点線で示したが、最初わずかに増加した吸光度が時間の経過とともに低下していることから、実際試料の場合、呈色時に随伴してくる鉄その他の影響により吸光度低下の現象が起るのであろう。

平間分光光電光度計 6 型
620m μ 吸収セル 10 mm



第 8 図 放置時間の影響

3.2.4 共存イオンの影響

共存イオンとして銅、鉄、ビスマス、ニッケル、コバルト、鉛、カドミウムの影響を検討した。亜鉛 25 μ g に、これらのイオンを添加し、2.3.3 12) のジチゾン-ベンゼン溶液による抽出から 19) の吸光度測定まで操作して得られた値が表 9 である。

表 9 共存イオンの影響

Zn採取量(μg)	イオン添加量(μg)	Zn測定値(μg)	備 考
25	Cu ²⁺ 500	24.5	
"	" 1000	30.5	
"	Fe ³⁺ 1000	24.5	
"	" 5000	28.5	
"	Bi ³⁺ 1000	25.5	
"	" 5000	32.0	pH9.0に調節したとき生じた沈殿を濾過後発色させた。
"	Ni ²⁺ 50	25.0	
"	" 100	26.0	
"	" 500	28.0	
"	Co ²⁺ 25	26.2	
"	" 50	28.2	
"	Pb ²⁺ 1000	25.5	pH9.0に調節したとき生じた沈殿を濾過後発色させた。
"	" 5000	—	ジチゾン-ベンゼン溶液で抽出時混濁して分離不能となる。
"	Cd ²⁺ 50	40.3	
"	" 1000	25.0	

銅 500μg, 鉄 1000μg, ビスマス 1000μg およびニッケル 50μg までは妨害しないが、それ以上が分取液中に含まれていると正誤差を示す。鉛は塩酸で逆抽出したのち、中和すると水酸化鉛を沈殿するので、これを濾過すれば 1000μg まで妨害しない。しかし別の鉛を含む試料液に硫酸を加えて硫酸塩を沈殿させ濾過後、前記と同様に操作したところ、亜鉛測定値 25μg を得た。したがって分析法本文では、鉛を含有する試料の場合、試料分解に際し過塩素酸のかわりに、硫酸白煙を発生させ、硫酸鉛としてあらかじめ分離することとした。

カドミウムは、1000μg できわめて大きな正誤差となる。しかし、これにジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを添加すると、カドミウムとキレートを生成して呈色に影響しなくなる。コバルトは亜鉛と同量の 25μg 共存で、ほぼ 5% の正誤差を示した。

3.2.5 実際の鉱石試料による定量結果

実際の鉛精鉱中の亜鉛を EDTA 法、フェロシアン化カリウム滴定法、吸光光度法の各方法によって定量した結果、表10の値を得た。本資料に記載した分析法（ポーラログラフ法を除く）による比較実験の定量値は、許容差の範囲内で一致した。

表 10 各分析法の定量結果

分析方法	Zn (%)
イオン交換分離-EDTA 法	0.75 0.77
フェロシアン化カリウム滴定法	0.84 0.79
ジチゾン吸光光度法	0.74 0.71

なお、他成分の含有率は Cu 0.03%, Pb 54.86%, Fe 12.01%, S 17.25% であった。

文 献

引用文献

- AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. (1961) : *Spectrochemical Analysis*, Addison-Wesley, Reading, Mass.
- RUSH, R. M. & YOE, J. H. (1954) : *Colorimetric Determination of Zinc and Copper with 2-Carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazyl-benzene.*, Anal. Chem., vol. 26, p. 1345~1347.

参考文献

- SNELL, F. D., SNELL, C. T. & SNELL, C. A. (1959) : *Colorimetric Methods of Analysis*, vol. IIA., D. Van Nostrand Co. Inc.
- JIS M 8124 (1965) : 鋳石中の亜鉛分析方法
- JIS M 8228 (1965) : 鉄鋳石の亜鉛分析方法
- 加藤 甲 壬 (1960) : 鋳石中の亜鉛分析法, 地質調査所化学課資料 104
- 松浦新之助編 (1962) : 無機化学全書 VIII-1 亜鉛, 丸善
- 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
- 上野景平 (1960) : キレート滴定法 第6版, 南江堂

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行なっており、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—加藤甲王

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.

No. 44 (102(3)), 1970: 鉱石中の銅分析法—加藤甲王

Chemical Analysis of Copper in Ores.

KATŌ, K.

鉍石中の亜鉛分析法

加藤 甲 壬

地質調査所化学分析法, No. 45, p. 1~20, 1970

8 illus., 10 tab.

鉍石中の亜鉛分析法として、イオン交換分離-EDTA 滴定法、フェロシアン化カリウム滴定法およびポーログラフ法について検討し、改良した方法を記述した。また、これまで不備であった微量の亜鉛を定量するため、ジソコンによる吸光光度法の定量条件を検討し、じゅうぶん実用性のあることを確かめ、新たに集録した。

543.24/.25 : 553.44

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

© 1970 Geological Survey of Japan

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Konosuke SATO, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF
ZINC 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. 45, 1970