

543,244,6:546,47:622,341,1:669,054,83

(207) キレート滴定法による鉄鉱石 およびダスト中の亜鉛の定量

トピー工業 工博 若松 茂雄

Determination of Zinc in Iron Ore and Dust by Chelatometric Titration Method.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

I. 緒言

鉄鉱石およびダスト中の Zn をキレート滴定法によつて定量する場合、まず問題となるのは滴定の妨害となる Fe その他の共存成分の分離方法である。

従来、この場合、試料を分解後 H_2SO_4 白煙処理をして Pb を $PbSO_4$ として分離したのち、 NH_4OH で Fe その他を水酸化物として沈殿させるか、陰イオン交換樹脂を用いて Zn を吸着させ分離する方法¹⁾が多く用いられている。しかし、こうした方法は溶液の蒸発、乾固、沝過、洗浄を数回繰り返す必要があるため、操作が著しく繁雑となり、分析に長時間を要する欠点がある。また分離も必ずしも完全とはいえない。

よつて著者はアクリジンによる簡易な Zn の分離方法を鉄鉱石およびダスト中の Zn のキレート滴定に応用することを試みた。すなわち、あらかじめ大部分の Fe を MIBK (メチルイソブチルケトン) で抽出分離したのち、アクリジンで Zn を沈殿させ沝別し、沈殿をアセトンおよび酢酸アンモニウムで溶解、ただちに EDTA 標準液で滴定する。

この方法について検討した結果、従来の方法よりも簡易迅速、しかも精度的にも遜色なく Zn の定量の可能なことがわかった。

II. 試薬

1. アクリジン溶液: アクリジン ($C_6H_4CHNC_6H_4$) 5g をアルコール 100ml に溶解する。
2. 洗浄液: $HCl(2+100)$ 1l に NH_4CNS 水溶液 (10%) 50ml を加える。
3. 0.01M, EDTA 標準液: EDTA (エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム) 2 水塩 3.8g を水で溶解し 1l とする。この標準液の力価は高純度金属 Zn を用いて検定する。
4. XO 指示薬: XO (キシレノールオレンジ) 0.1g を水 100ml に溶解する。

III. 分析操作

試料(注1)をビーカーにはかりとり、 HCl (比重1.18) 20ml および NH_4F 1g を加え加熱分解する。 $HClO_4$ (60%) 10ml を加え引き続き加熱蒸発し濃厚な白煙を発生するにいたらせる。

冷却後 HCl (3+2) 10ml を加え塩類を溶解し分液ロートに入れる。さらに $HCl(3+2)$ 10ml でビーカーを洗い分液ロートに加える。これに MIBK 20ml を加え 30 sec 間はげしく振りませ Fe その他を抽出分離する。静置して 2 層に分離後下層の HCl 溶液を別の分液ロートに移し、新しい MIBK 20ml を加え再度前と同様に振りませ抽出する(注2)。静置して 2 層に分離後下層の HCl 溶液をビーカーに移す。

溶液に HNO_3 (比重1.38) 3ml を加え加熱蒸発して

ほとんど乾固するにいたらせる。

冷却後 HCl (比重1.18) 10ml を加え塩類を溶解し、水 150ml, アスコルビン酸 0.5g, NH_4CNS 水溶液 (10%) 10ml, およびアクリジン溶液 10ml を加え 10°C 以下に冷却し、かきまぜたのち 30min 間静置して Zn-アクリジンの沈殿を完成させる。

沝紙を用いて沝過し 10°C 以下に冷却した洗浄液で 5 回洗浄する。沈殿は沝紙とともにビーカーに入れ酢酸アンモニウム水溶液 (50%) 5ml, NH_4CNS 水溶液 (10%) 5ml およびアセトン 20ml を加え沈殿を溶解する。水 150ml を加え HCl (1+3) で pH を 2.5 に調節する。このとき溶液が赤紫色を呈したならば Fe^{3+} の存在を示すものであるから、EDTA 標準液で注意して黄色に変化するまで滴定する。つぎに $Na_2S_2O_8$ 水溶液 (10%) 5ml を加えたのち、酢酸アンモニウム水溶液 (50%) で pH を 5.0~5.5 に調節し XO 指示薬 3~4 滴を加え EDTA 標準液で滴定する。赤色から黄色になつた点を終点とし、つぎの式によつて Zn 量を算出する。

$$Zn(\%) =$$

$$\frac{0.01M, EDTA \text{ 標準液使用量 (ml)} \times 0.06537}{\text{試料 (g)}}$$

注1. 試料はかりとり量は、Zn 含有量 0.2% 未満は 2g, 1% 未満は 1g, 5% 未満は 0.5g, 10% 未満は 0.3g, 10% 以上は 0.1g とする。

注2. 試料溶液中 Fe 量が 0.5g 以下のときは MIBK による抽出は 1 回でよい。

IV. 検討

1. アクリジンによる Zn の沈殿

著者は以前、Zn が HCl 酸性溶液において CNS^- 塩共存のもとにアクリジンと作用して黄色嵩高の沝過しやすい沈殿を生成する事実を利用して、重量法による Zn の定量方法を開発した²⁾。このさい沈殿生成条件、沈殿処理方法、妨害成分などについて詳細に検討を行なつていたので、今回はこれらの実験経過の記述は省略するが、実験結果を要約すればつぎのごとくである。

10°C 以下の 0.5~1.0N HCl 酸性溶液において、アクリジン溶液 10ml および NH_4CNS 水溶液 (10%) 10ml を加え、30min 間放置することにより 80mg までの Zn が定量的に沈殿する。

この条件で Zn 以外に沈殿するのは Fe^{3+} , Co^{2+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , および V^{5+} である。Cu は多量の場合 NH_4CNS によつて沈殿を生じ重量法では妨害となつた。 Fe^{2+} , V^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} などは沈殿を生じない。

したがつて、あらかじめ Fe, Co, Mo, V および Cu を分離しておけばアクリジンにより純粋な Zn の沈殿がえられ、これを溶解すればただちに EDTA 標準液で Zn の滴定が可能となるはずである。前報²⁾の重量法のさいは H_2S で Fe を還元すると同時に Cu その他を硫化物として沈殿させ分離し、これらの妨害を除去したが、 H_2S を使用することは能率上、衛生上、いろいろ支障があり好ましくないので、今回は MIBK で Fe その他を分離し、残りの妨害成分は適当な方法で隠蔽することとした。

2. MIBK による Fe その他の抽出分離

Table 1. Separation of Zn from other metals with MIBK extraction.

Zn added (mg)	Contaminants added (mg)				Extracted (%)				
	Fe	Cr	Mo	V	Zn	Fe	Cr	Mo	V
1.0	500	5.0	5.0		0.0	100.0	93.5	92.3	
	1,000				0.0	99.9			
10.0	500	5.0		5.0	0.0	100.0	91.8		75.0
	1,000				0.0	99.8			
50.0	500		5.0	5.0	0.0	100.0		93.8	74.3
	1,000				0.0	100.0			

MIBK による Fe その他の抽出分離については、すでに詳細な報告³⁾があり、6~8N の HCl 酸性溶液から Fe³⁺, As⁵⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺, Cr⁶⁺, Mo⁶⁺, V⁵⁺ などが 90~100% 抽出されることが知られている。また、これらの金属と Al, Pb, Mg, P, その他数多くの成分との分離に実用されている。Fe その他と Zn との分離も可能と思われるが、いまだ試みられたことがないようなので、これについて一応実験を行なった。

すなわち、含有量既知の Fe, Cr, Mo, V および Zn の溶液をビーカーにとり、HClO₄ (60%) 10 ml を加え加熱蒸発して濃厚な白煙を発生するにいたらせる。以下Ⅲ. 分析操作にしたがって処理し、MIBK で Fe, Cr, Mo, および V を 2 回抽出する。つぎに抽出後の HCl 溶液から Fe はスルホサリチル酸法で、Cr は HClO₄ 法で Mo は NH₄CNS 法で、V は H₂O₂ 法で、それぞれ吸光度定量を行なった。また Zn はアクリジンによる重量法²⁾ で定量を行なった。これらの結果から各成分の抽出率を計算した。この計算結果を Table 1 に示す。

Table 1 にみるごとく、MIBK によつて Zn は全く抽出されず、Fe はほとんど 100% 抽出される。したがつて、本法によつて Zn と Fe との分離が可能であることが確かめられた。Cr, Mo および V の抽出は完全ではないが、Cr はアクリジンによつて沈殿せず妨害とはならない。Mo は本法の対象とする鉄鉱石およびダスト中にはほとんど存在しないので問題とならない。なお、Co は MIBK で抽出されず、かつ、アクリジンによつて Zn とともに沈殿するが、Mo と同様の理由により問題とならない。

V および微量が残存するおそれのある Fe は還元し、V⁴⁺, Fe²⁺ とすればアクリジンによつて沈殿しなくなるから、あらかじめ還元しておくこととした。このときの還元剤にはアスコルビン酸が常温において微酸性溶液で迅速に還元ができ、かつ、あとの操作の支障とならなかつたので、これを使用することとした。使用量は本法の条件の範囲内では 0.5 g で十分であつた。

Cu は前述のように多量に共存すると NH₄CNS によつて沈殿を生じ、Zn とともに滴定溶液中に混入するおそれがある。よつてこれは常法により Na₂S₂O₃ で隠蔽することとした。

3. EDTA による Zn の滴定

以上のごとく、アクリジンにより Zn を沈殿させ分別したのち、EDTA 標準液で滴定し Zn を定量する本法

を、鉄鉱石およびダストに適用し、MIBK で Fe その他の抽出分離し、残りの成分は還元あるいは隠蔽すれば EDTA 滴定の障害となる成分はほとんどなくなる。

ただ、Fe がきわめて多量の場合は、MIBK による抽出分離およびアスコルビン酸による還元の操作を併用しても、なお微量の Fe が Zn の沈殿に共沈してくることがある。よつてこの微量の Fe はアクリジンによる Zn の沈殿をⅢ. 分析操作に規定したように、酢酸アンモニウム水溶液 (50%) 5 ml, NH₄CNS 水溶液 (10%) 5 ml およびアセトン 20 ml で溶解し pH を 2.5 に調節すると、もし、Fe が共存すれば CNS⁻ と反応して赤紫色を呈するから、EDTA 標準液で滴定し隠蔽することとした。この pH では EDTA は Zn と反応しない。

つぎに、Zn の滴定にさいしての指示薬には多くの種類がある。著者は以前 Al 合金中の Zn のキレート滴定にさいし PAN を使用し CuSO₄ 標準液で逆滴定したり。この方法は感度が鋭敏で精度もよいが、本法では Cu の隠蔽に Na₂S₂O₃ を使用しているので PAN を使用することができない。そこで KÖRBL ら⁵⁾ の提案した XO を利用することとした。

上記の滴定方法の可否を確かめるためにつぎの実験を行なった。すなわち、含有量既知の Zn, Fe および Cu の溶液をビーカーにとり、酢酸アンモニウム水溶液 (50%) 5 ml, NH₄CNS 水溶液 (10%) 5 ml およびアセトン 20 ml を加え、これに水 150 ml を加え HCl (1+3) で pH を 2.5 に調節する。以下Ⅲ. 分析操作にしたがって処理し、XO を指示薬として 0.01M EDTA 標準液で Zn を滴定する。この結果を Table 2 に示す。

Table 2. EDTA titration of Zn in presence of Fe and Cu.

Zn added (mg)	Contaminants added (mg)		Zn found (mg)
	Fe	Cu	
1.00	0	0	1.01
	1.0	1.0	1.01
	1.0	5.0	0.98
	1.0	10.0	1.02
10.00	0	0	9.98
	1.0	1.5	10.02
	1.0	5.0	10.00
	1.0	10.0	9.99

Table 3. Determination of Zn in iron ore and open hearth furnace dust.

Sample	Acridine method			Other methods
	Sample taken (g)	Volume of 0.01M. EDTA (ml)	Zn (%)	Zn (%)
Iron ore (1)	2.00	3.05 3.08	0.100 0.100	0.102*
Iron ore (2)	2.00	0.96 0.98	0.031 0.032	0.033*
O. H. F. dust (1)	0.1000	22.50 22.55	14.61 14.74	14.70**
O. H. F. dust (2)	0.1000	20.30 20.30	13.27 13.27	13.25**

* Spectrophotometric method with dithizone

** Gravimetric method with JIS, M 8228

Table 2 にみるごとく、本法の条件で Zn 単独の場合定量的に定量し得た。このことは CNS⁻, アセトンその他の塩類の共存も本法の範囲内ならば影響のないことを物語るものである。XO の鋭敏度は PAN に遜色なく、Zn の微量の場合も終点の判別は容易であつた。

Fe, Cu も、同じく Table 2 にみるごとく影響なく本法の方法で隠蔽すれば妨害とならないことが確かめられた。なお、本法の条件では Fe 1mg 以上共存することはなく、Cu も 10mg 以上共沈してくることはないで、これ以上については実験しなかつた。

4. 実際試料中の Zn の定量

本法により 2~3 の鉄鉱石および平炉ダスト中の Zn を定量した結果を Table 3 に示す。

なお、これに使用した鉄鉱石および平炉ダストは HCl と NH₄F で完全に分解し、SiO₂ も大部分揮散しなら妨害とはならなかつた。ただし、完全に分解しない場合は、常法のごとく残分をアルカリで溶融し主液に合せ、HClO₄ による白煙処理をする必要がある。

また、試料の分解に使用する酸は必ずしも HCl でなくともよい。王水、HNO₃ など揮発性の酸ならば使用できる。

Table 3 にみるごとく、本法により、他の方法に比して遜色のない結果がえられることが認められた。再現性も良好であつた。

本法の所要時間は約 60min で、吸光度法の約 1/3、重量法の約 1/6、時間的にも著しく有利である。

文 献

- 1) 羽室: 学振報告 19 委 7372 (1963)
- 2) 若松: 金属学会誌, 21 (1957), p. 213
- 3) 後藤, 柿田, 古川: 日化, 79 (1958), p. 1513
- 4) 若松: 金属学会誌, 24 (1960), p. 504
- 5) J. KÖRBL, R. PRIBIL: Chemist Analyst, 45 (1956), p. 102

669.14.018.44
(208) 交流ポーラログラフ法によるステンレス鋼, 耐熱合金鋼中モリブデンの定量

No. 64370

日新製鋼, 周南工場研究所

藤岡外喜夫・○前北泉彦・岩本一司

Determination of Molybdenum in Stainless Steel and Heat-Resisting Alloy by the A. C. Polarographic Method.

PP2119~2122

Tokio FUJIOKA, Takahiko MAEKITA and Hitoshi IWAMOTO.

I. 緒 言

ポーラログラフによる Mo 定量法には多くの報告^{1)~4)}があり、いずれも直流ポーラログラフ法により Mo を定量し、交流ポーラログラフ法についての報告は見当らない。一般に交流ポーラログラフ法は分離能よく、共存元素の妨害も少なく波高の測定も容易であるため、ステンレス鋼耐熱合金中 Mo の定量法として、交流ポーラログラフ法を検討した結果、分析操作も容易で、迅速に Mo 0.5% 以上において、精度、再現性ともに良好な結果が得られた。

II. 試薬, 装置および実験条件

- (1) Mo 標準溶液, 1 ml = 2.5 mg Mo
MoO₃ 3.7508 g を 10% NaOH 50 ml に溶解し, 1000 ml とする。
- (2) 2% 硫酸ヒドラジンは使用のつど調整した。そのほかの試薬は特級品を用いた。
- (3) 装置は柳本製 PA-102 型交直両ポーラログラフを使用した。
- (4) 実験は特に記さない限り, 50 ml メスフラスコに Mo 5mg を加え, 温度 25±0.2°C の恒温槽中で水素ガスを 5min 間通じ溶存酸素をのぞき Seus 4 μΩ/mm, Parallel 0.4 μF, および Span 2V でおこなつた。

III. 定量方法

IV の実験検討の結果, 分析操作を次のごとく決定した。

1. 直接法

試料 0.2~0.5 g を 300 ml コニカルビーカーにはかりとり, 王水 20~30 ml を加え加熱溶解後 HClO₄ 15 ml を正確に加え, 加熱して HClO₄ の白煙を発生するに至らせ, 時計皿をおおい, ビーカー中の白煙が透明になるまで加熱し, 王水を放出する。少し放冷後, 熱水を加えて液量を約 100 ml とし約 1min 間煮沸する。

この溶液を水冷後 150 ml メスフラスコに移し, 稀釈攪拌後 15 ml を 50 ml メスフラスコに分取し, 2% 硫酸ヒドラジン 2 ml 60%, HClO₄ 20 ml, (1+1) H₂SO₄ 10 ml および 50% 酒石酸 1 ml を加え標線まで稀釈する。

この溶液の一部を電解瓶にとり, 温度 25±0.2°C で水素 5mm 間通じ, Seus 2 μΩ/mm, Parallel 0.4 μF および Span 2V で, -0.1V~-0.8V 間の交流ポーラログラムを記録し, 検量線より Mo 量を求める。

2. アルカリ分離法