

鉱床調査に直結したキレート分析

(石灰石・ドロマイトの分析法)

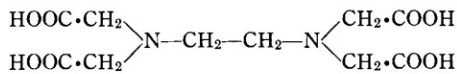
まえがき

鉱物の化学分析が調査現場で 水やガスの分析のように 迅速に定量できたら 鉱床調査は非常に能率的に進歩するであろう。ところが 最近の分析化学の進歩は このような要望が次第に満たされようとしている。それは機器分析法の発達と有機試薬によるものであるが 有機試薬のなかでも EDTA を用いるキレート滴定法の目覚ましい進展は その迅速性・精度・そして応用の広いことで 従来の分析法をほとんど一変させるほどの偉力を示している。

今回は「キレート滴定法」と その一例としてすでに現地分析も行なわれている「石灰石・ドロマイトの分析法」について紹介しよう。

EDTA とは

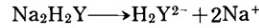
EDTA は Ethylene-diamine-tetra-acetic acid という有機試薬の略称で つぎの構造式をもっている。



このものは アルカリ金属を除く多くの金属イオンと非常に安定な錯塩をつくる性質があり しかもこの錯塩は水によく溶ける。すなわち EDTA は 沈殿を生じたり強く着色することなく 水溶液中の多くの遊離金属イオンと結合して これら金属イオンを不活性にしてみよう特性をもった試薬である。

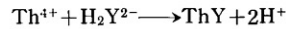
キレート滴定

一般に EDTA を用いる滴定を キレート滴定という。EDTA の 2 ナトリウム塩は 水にとかすと つぎのように解離する (EDTA を H_4Y で表わす)



この H_2Y^{2-} が反応する訳であるが 最も特異な点は 2~4 価の金属イオンと電荷に関係なく 常に 1 : 1 のモル比で反応することである。

例をあげると



そこで なにかの方法で 遊離の金属イオンが完全になくなった点を知ることができれば その点まで加えた EDTA の量から金属イオンの量を知ることができるわけで これがキレート滴定の原理である。この終点決定には普通金属指示薬が用いられている。しかしこの分析法も 単一金属イオンの定量は簡単であるが 混合物の分離定量には EDTA に選択性がないため つぎのような特別の考慮が必要となってくる。

その方法を大別すると

- (1) pH を調節する たとえば 酸性側で鉄・アルミニウムなどが アルカリ性側でアルカリ土類金属が滴定される
- (2) 特定金属イオン以外の共存金属イオンを隠蔽剤を用いて隠蔽する たとえば

(隠蔽剤)	(隠蔽される金属)
シアン化カリウム	Co Ni Cu Cd Zn
トリエタノールアミン	Al Mn Fe ³⁺
酒石酸	Ti U ⁶⁺ Sb ³⁺ Th
- (3) 沈殿抽出などにより 特定金属イオンを分離する たとえば 硫酸で鉛を沈殿させる
- (4) 特定金属イオンとだけ反応する選択指示薬を使う たとえば 鉄の滴定にサリチル酸指示

業 カルシウムの滴定にNN指示薬を用いる

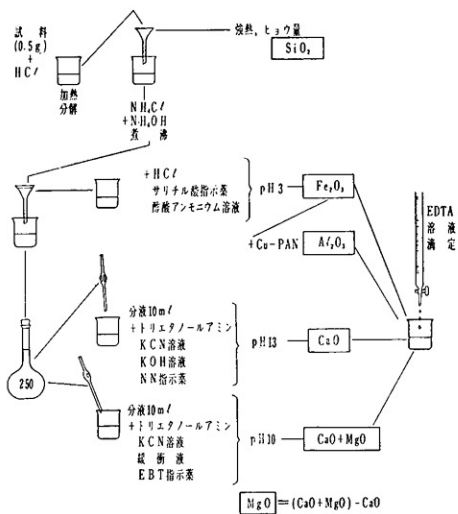
などがあり これらをいろいろ組合わせて定量を行なう。

石灰石 ドロマイト分析法 (現在法)

石灰石 ドロマイトの品位決定のための定量成分は一般にケイ酸(SiO₂) 酸化鉄(Fe₂O₃) アルミナ(Al₂O₃) ライム(CaO) マグネシア(MgO)で やや詳しく定量する場合は強熱減量 無水炭酸(CO₂) リン(P) 硫黄(S) 一酸化マンガン(MnO)などを定量する。

ここでは 最も主要な成分として SiO₂ Fe₂O₃ Al₂O₃ CaO MgO の分析法について説明しよう。

現在行なっている分析法の概略は 次の第1図のようである。



第1図 現在の分析法

つぎに 各成分の分析法を簡単に説明すると

(1) ケイ酸 (SiO₂)

試料を塩酸で分解し 不溶解残渣を分離し 白金ルツボを用いて フッ酸と硫酸で SiO₂ を揮散させ その減量から定量する

(2) 酸化鉄 (Fe₂O₃) とアルミナ (Al₂O₃)

塩化アンモニウム アンモニア水を用いて鉄・

アルミナなどを水酸化物として沈殿分離する

鉄は pH 2~3で アルミナは pH 3~4で EDTAと反応するので 沈殿を塩酸にとかし 酢酸アンモニウムを添加し 両者に共通である pH 3に調節する サリチル酸指示薬を加えると鉄と反応し赤色を呈するので EDTAで滴定すると Fe₂O₃ が定量される 指示薬は赤から無色あるいは淡黄色に変る

溶液を煮沸し Cu⁻PAN 指示薬を加えると赤色を呈し これをEDTAで滴定すると Al₂O₃ が定量される 指示薬は赤色から黄色に変る

(3) ライム (CaO) とマグネシア (MgO)

主成分であるため分液して行なう

a. CaO の定量…分液した試料に隠蔽剤として トリエタノールアミン シアン化カリウム溶液の少量を加え 共存する重金属類を隠蔽し 水酸化カリウム溶液を加えて pH 13とし 共存するマグネシアを水酸化物として沈殿させる NN指示薬を加えるとライムと反応し赤色を呈し EDTAで滴定すると CaO が定量される 指示薬は赤色から青色に変る

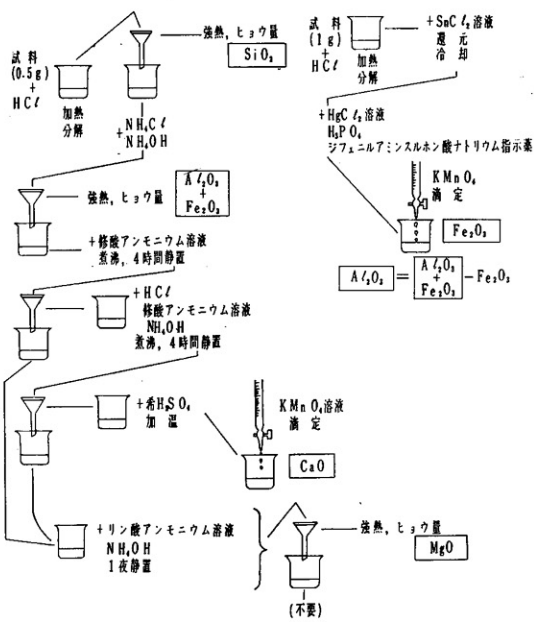
b. MgO の定量…上記と同様にトリエタノールアミンとシアン化カリウムを加えたのち 緩衝液を加えて pH 10とする EBT指示薬を加えると ライム マグネシアと反応して赤色を呈し EDTAで滴定すると CaO MgO の含量が定量される 指示薬は赤色から青色に変る MgOはこの含量から CaO の値を差し引いて求める

現在法と従来法の比較

従来の方の分析法の概略を比較のため第2図に示す。

現在の方法を従来法と比較すると つぎのような点ですぐれている。

- (1) 分析に要する時間が短い 従来法では 全操作に3~4日を必要としているが EDTAによれば 従来法の約4分の1の時間で処理できる



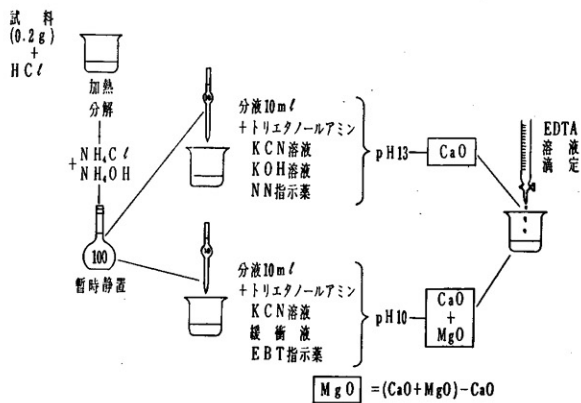
第 2 図 従来の分析法

- (2) 精度がよい
- (3) 操作が簡単
- (4) 従来ほどの熟練を必要としない
- (5) アルミナを直接滴定できる
- (6) 出張して現地で分析可能となった

鉱床調査の現地分析と今後の問題

EDTAの精度と迅速性から ドロマイトの現地分析が可能になったので 昨年度の鉱床調査には分析技術者1名が同行して現地分析を行った。

これはテストケースで成分もほとんど CaO MgO のみであったため 分析法はさらに簡略化され (第3図参照)



第 3 図 現地分析簡略法

キレート滴定の偉力を十分に発揮し 平均 1日20個の試料を処理して 調査に役立つことができた。

以上によって「調査に直結した分析」という永年の夢がEDTAの出現によって実現しつつあるが 今後の問題としては調査の進展に伴い 分析成分の要求も次第に複雑になり そのため器具 薬品類も増加するものと考えられるし また 調査地が未開発地になると 分析の場所や 調査場所との距離の問題も考えられる。これらの解決には 必要な成分を迅速に分析できる「分析実験車」をつくることが要望されている。

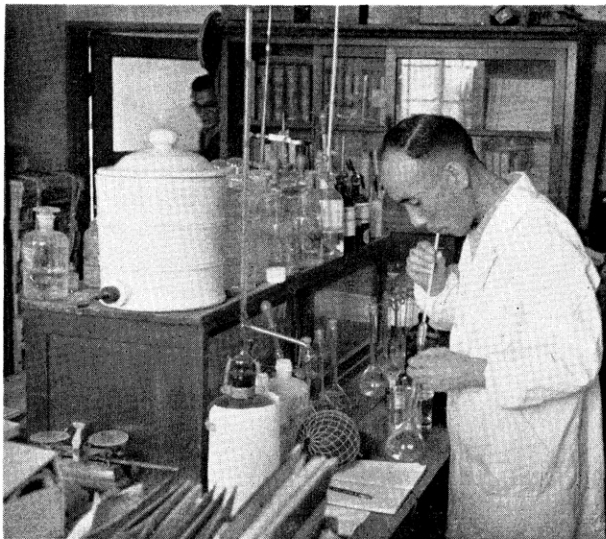
理想的な分析実験車は 鉱床の種別に応じて必要な器具・薬品を積み込み どんな避地でも容易に分析が行なえるよう設計すべきである。

なお キレート分析についてはいろいろの鉱種について 現地分析の適応性を研究中である。

(技術部 化学課)



滴 定 操 作



分 液 操 作