

化学書資料 3

33.322

鉍石中の金銀分析法

川野昌樹

— 目 次 —

1. 総論	1
1.1 試金分析の概要	1
1.2 試金用器具	1
1.2.1 試金用ハカリ	1
1.2.2 試料用ハカリ	2
1.2.3 試薬用ハカリ	2
1.2.4 試金炉(融解炉)	2
1.2.5 マッフル炉	2
1.2.6 送風機	2
1.2.7 鉄製鑄型	2
1.2.8 試金ルツボ	2
1.2.9 バイ焼皿	3
1.2.10 皿試金用皿	3
1.2.11 分金用フラスコ	3
1.3 試料の採取	3
1.4 品位の表示	3
1.5 試金用試薬	4
1.5.1 試薬の分類	4
1.5.2 還元剤	4
1.5.3 酸化剤	4
1.5.4 融解剤	4
1.5.5 脱硫剤	5
1.5.6 集収剤	5
1.5.7 シヤ気剤	5
1.5.8 分金用試薬	5
2. ルツボ試金法	6
2.1 要旨	6
2.2 ケイ酸鉍の試金法	6
2.3 酸化鉍の試金法	7
2.4 硫化鉍の試金法	8
2.4.1 鉄クダ法	8
2.4.2 硝石法	9

2.4.3	バイ焼法	11
2.4.4	湿乾併用法	12
2.5	含ビスマス鉱の試金法	13
2.6	含テルル鉱の試金法	14
3.	皿試金法(焼ヨウ法)	15
3.1	要旨	15
3.2	操作	15
4.	灰吹法	16
4.1	要旨	16
4.2	操作	16
5.	分金法	17
5.1	要旨	17
5.2	操作	17
6.	補正	18
7.	許容差	19
8.	参考文献	20

# 1 総論

## 1.1 試金分析の概要

金銀分析法は古くから乾式試金法によって定量され、幾多の改良がなされて今日に至っているが、現在でも根本的にこれに優る分析法はない。試金法を概略すれば、試料に適応した融剤と共に金属鉛あるいは酸化鉛を加え高温で融解し、酸化あるいは還元によって適量の鉛ボタンを作り、金銀をこの鉛ボタン中に吸収させ、ケイ酸およびその他の成分はスラグとして除かれる。次にマッフル炉でこの鉛ボタンをキユウペル（灰皿）上で融解し、空気を通じて鉛ボタンを酸化し酸化鉛としてキユウペルに吸収させる。キユウペルには金銀合粒のみが残る。この金銀合粒を酸で銀のみ溶解し残留する金を定量する。銀は金銀合粒と金の差により算出する。

試金法の原理はルツボに金属鉛と酸化鉛からなるスラグを加え更に第二の金属を加え融解したとすれば、加えた第二の金属は金属鉛およびスラグに侵入し分配される。その分配される量は第二の金属の性質と量により異なり、容易に酸化される金属、例えば、鉄、マンガン、亜鉛、スズ、カルシウム、マグネシウム、アルカリ金属などは、スラグの量がこれらの金属にくらべて多い場合は酸化されて、主としてスラグ中に入り金属鉛中に入る量はきわめて少量に過ぎない。これに反して、金、銀、白金など容易に還元され易い金属はほとんど全部金属鉛中に入り、スラグ中に入る量はきわめて微量である。また銅、ニッケルなどは上記二種金属の中間に属し一部はスラグに入り残部は全部金属鉛中に入るものである。

試金分析法の試料融解方法はこの現象にもとづくもので、ルツボ法ではルツボ内調合物が融解し始めると無数の金属鉛の粒が生じ、その附近において前記の分配作用が行われ金属鉛の微粒は金銀および銅の一部を吸収しルツボの底に沈降し鉛ボタンを形成する。この場合前記の分配作用は、スラグおよび金属鉛の量に依りて第二の金属が少量の場合はほとんど定量的に行われるが、第二の金属の量が増加すると共に金、銀などがスラグに入る量が増加し亜鉛、アンチモニーなどが金属鉛中に入る量も又増加する。それ故鉛ボタンの大きさは適当に定める必要があり、大体20~30gの鉛ボタンを以て標準とする。

以上の如く試金分析においては金銀を金属鉛に集中させるのであるが、その方法に三方法があって、それは皿試金法（焼ヨウ法）、ルツボ試金法、乾~~式~~<sup>合</sup>式試金法である。

## 1.2 試金用器具

### 1.2.1 試金用ハカリ

試金用ハカリは検定を受けたもので金粒用としては秤量1g、感量 $\frac{1}{200}$ mg、銀粒用としては秤量2g、感量 $\frac{1}{50}$ mgのものをを用いる。ハカリ、分銅は少なくとも毎年1

回検査を受けなければならない。

### 1.2.2 試料用ハカリ

試料をはかるには秤量100g, 感量10mgの試料用組ハカリを用いる。ただし高品位の場合は化学ハカリを用いる。

### 2.3 試薬用ハカリ

試薬用には秤量500gの上皿ハカリを使用する。

### 1.2.4 試金炉(融解炉)

試料と融解剤の入ったルツボを融解し鉛ボタンを生成せしめる炉で、石炭ガスまたは天然ガスを燃料とし、最高1200℃に温度を上げることが出来る。内径37cm, 高さを30cmで1回にルツボ6個が融解出来る。

### 1.2.5 マッフル炉

鉛ボタンを灰吹操作によって鉛を除き、金銀合金とする炉で燃料は試金炉と同じである。最高温度1200℃, 幅15cm, 奥行30cm, 高さ11cmの広さをでキューベルが1回に15個処理出来る。

### 1.2.6 送風機

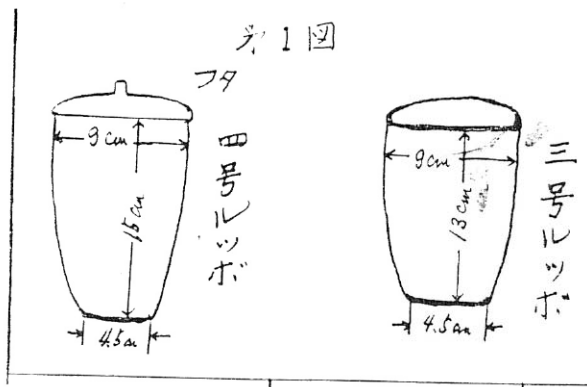
試金炉およびマッフル炉に燃焼用の空気を送風するものである。

### 1.2.7 鋳製錫型

試金炉で融解されたルツボ内容物をこの錫型に移し、冷却後鉛ボタンを取出す。幅10cm, 長さ17cm, 高さ6cmで内径6cmの半球形のくぼみが2個ある。試金法に使用する錫型は幅12cm, 長さ20cm, 高さ2.2cmの大きさで内径4.5cmの浅いくぼみが8個ある。

### 1.2.8 試金ルツボ

試料融解に使用するルツボは耐火粘土素焼製で普通1回使用が原則である。(第1図参照)



### 1.2.9 バイ焼皿

試料バイ焼用に用いる径13cm, 深さ2cmの耐火粘土素焼製の皿である。

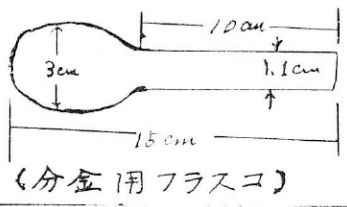
### 1.2.10 皿試金用皿(焼よう皿)

皿試金法で試料融解に用いる径7.5cm, 深さ3cmの耐火粘土素焼製の皿である。

### 1.2.11 分金用フラスコ

金銀合粒の分解用フラスコは容量30mlである。(第2図参照)

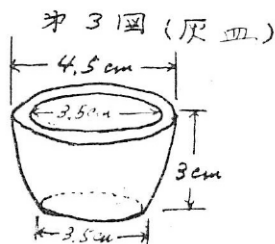
第2図



### 1.2.12 キュウペル(灰皿)

キュウペルは通常50gで製造後、少なくとも6ヶ月以上自然乾燥(在そのを用いる。製造は動物の骨を焼き、これを粉碎して標準フルイ0.30(タイラー氏78メッシュ)をとおし炭酸塩を含まない純粋なものとする。これに水約8%を加えてキュウペル製造機で成型する。ただしこの場合20%以内のセメントをまぜることが出来る。

(第3図)



### 1.2.13 其の他の器具

ルツボ挾、灰皿挾、灰皿ポン、灰皿製造機、金銀粒用鉄床(ニッケル製)、金銀粒用挾および鉄ツケなどがある。

### 1.3 試料の採取

試料は粉砕して日本工業規格標準試験フルイ0.15(タイラー氏100メッシュ)をとおし100~110°C, 硫酸鉄を含む場合は70~75°Cで乾燥したものである。試料に要する試料の量は金については金量0.01~30mg, 銀については0.5~50mgを得る程度とし通常30gを標準とする。

### 1.4 品位の表示

品位の表示は1/100の百分で表わし金については0.1%, 銀については1%までと

する。ただし次位の数値は四捨五入する。

## 1.5 試金用試薬

### 1.5.1 試薬の分類

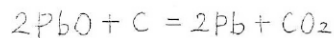
試金分析に必要な試薬を機能別に大別すると次のように分けられる。

- 還元剤
- 酸化剤
- 融解剤
- 脱硫剤
- 集収剤
- シヤ気剤
- 分金用試薬

### 1.5.2 還元剤

酸化鉛を還元して金属鉛とするために用いる試薬で次の各種がある。

#### A. 炭素



還元力は24~28である。

#### B. 小麦粉およびデンプン粉

もっとも普通に用いられるもので還元力は12位である。

#### C. 酒石酸

還元力は9~10である。

### 1.5.3 酸化剤

鉛石の還元力を減ずるためか、単に酸化作用のために用いる。

#### A. 硝石

1部の硝石は約4部の金属鉛を酸化鉛とする。すなわち硝石の酸化力は4である。

#### B. 酸化鉛

貴金属以外のある種の金属、硫化金属、有機物を酸化する。酸化鉛は300g中無金銀または、銀痕跡以下のものを使用する。

### 1.5.4 融解剤

融解剤の目的は貴金属以外のケイ酸および金属性の夾雑物を流動し易いスラグとする。融解剤は酸性と塩基性の2種類に分けられる。

#### A. 酸性融解剤

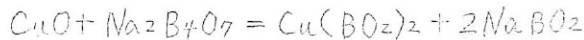
ケイ酸(硝子粉)

塩基性の質を含有する鉛石に使用する。石灰、マグネシヤ、バリウム酸化第一

鉄、マンガ、酸化亜鉛、硫化金属などの塩基にホウ砂ガラスと同様の目的で用いられる。

ホウ砂ガラス

一度ヨウ融し細粉として使用する酸性融解剤で、ケイ酸、酸化金属などと低温度でスラグを作り貴金属を侵さない。



## B. 塩基性融解剤

炭酸カリウム、炭酸ナトリウム

このものはケイ酸塩、酸化金属に対し弱くなる融解作用をなし、また金属塩を流動し易いスラグとする。普通重炭酸ナトリウムまたはソーダ灰を用いる。

酸化鉛

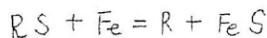
一酸化鉛はケイ酸と化合してより融し易いケイ酸塩を生じ、その中に酸化金属を融解する。

## 1.5.5 脱硫剤

硫黄を分解するために用いる。

金属鉄

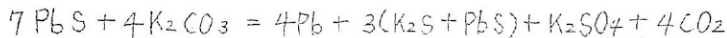
普通は鉄クギ(12~15cm)を用いる。



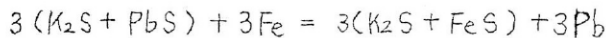
鉛、銀、水銀、ビスマス、亜鉛、スズ、アンチモニーの硫化物および銅の硫化物をも一部分解する。この反応は温度が低く鉄が過剰でなければ完全に行われぬ。

炭酸アルカリ

炭酸アルカリも脱硫作用をする。



この反応は完全でなく、いくらかの硫化物が分解せずに残る。これはアルカリ使用量の過剰量に関係する。しかし同時に金属鉄を用いると反応は完全となる。すなわち金属鉄は生成せる複硫化物を分解する。



## 1.5.6 集収剤

金銀を捕収しこれと合金を作る目的で用い、金属鉛(血試金法)、酸化鉛+還元剤を用いる。

## 1.5.7 シヤ気剤

ルツボ試金法において内容物に空気の流通をふせぎ融解のさいの密散をふせぐために用いる。一般に食塩を用いる。

## 1.5.8 分金用試薬



分金用試薬は硝酸または硫酸が使用される。

## 2. ルツボ試金法

### 2.1 要旨

ルツボ試金法は試料を多量に処理し得るので、貧金銀鉱とくに金鉱に適する。

試料に適量の融解剤、酸化鉛、還元剤あるいは酸化剤などを加えて混ぜ合せ、ルツボに入れ直ちに融れることなく試金炉で融解しスラグとして同時に酸化鉛の還元により生ずる鉛ボタンに金銀を吸収させて、その鉛ボタンより反吹法により金銀を分離定量する。

### 2.2 ケイ酸鉱の試金法

ケイ酸鉱とは、おおむね灰白色のケイ酸質で還元力、または酸化力のない鉱石をいう。但しきわめて少量の硫化物または酸化物をともしない還元力または酸化力のあるものも含む。

#### 調合

一般ケイ酸鉱に対しては次の調合を用いる。

試料	30g
ソーダ灰	40g
一酸化鉛	45g
ホウ砂ガラス	8g
小麦粉	2g
食塩被覆	12mm

ただし随伴鉱物の性質および量により調合を増減する。例えば石灰又は酸化金属を相当多く伴う場合にはケイ酸またはガラス粉を加えるほか、ホウ砂ガラスおよび小麦粉を増加する。マグネシヤ、アルミナおよび石灰などのいずれかを比較的多量に含む鉱石に対しては通常次の調合を用いる。

試料	30g
ソーダ灰	30g
一酸化鉛	55g
ホウ砂ガラス	18g
ケイ酸	10g
小麦粉	3g
食塩被覆	12mm

上皿ハカリでソーダ灰その他の試薬所要量を光沢紙上にはかりとる。つぎに細粉試料全部を別な光沢紙上で充分混ぜあわせた後、試料ハカリにより所定量を採り、これに試薬を加えて均一色になるまで充分混ぜあわせて、これを注意して静か

に3号ルツボに移しルツボを軽く卓上に打ちあて内容物をちみつきせらに食塩で厚さ12mmに被覆する。

### 融解

ルツボを試金炉に入れ、初めは中で強熱し、約600°Cに達すれば強熱をやめ、ルツボの周辺に沿って反応の起るのを認めたとを少し温度を下げ徐々に反応（一次融解）を継続させる。試金炉に装入が終わってから一次融解の終りまで約25分を要する。つぎに温度を上げて約950°Cに約10分間保ってスラグの生成を完了させる。（二次融解）さらに温度を上げて、1100°C以上で約10分間強熱し完全に溶化させる。（三次融解）融解が終ればルツボをルツボバサミで取出し、ルツボと共に内容物を数回ゆるやかに回転し、さらに2〜3回鉄板上にゆるく打ちあて、ルツボの周壁に附着した鉛粒を沈降させたのち、静かに鉄鑄型の中心部に注入する。鑄型はあらかじめ清浄にし約100°Cに熱し、機械油の少量またはベンガラを塗布して充分乾燥しておく。冷却したのち鉛ボタンを取出しハンマーおよびピンセットを用いてたぐみにツチ打ちして、できるだけ完全にスラグを除去し立方体とし戻り操作を行う。

## 2.3 酸化鉛の試金法

酸化鉛とは酸化第二鉄、酸化マンガンおよび酸化第二銅などの相当量を含み、試金操作において還元剤による鉛ボタンの生成を阻害する程度の酸化力がある鉱石を言う。ただし硫化鉛をバイ焼したものを含む。試金方法はケイ酸法を準用し、含銅量が3%以下の場合A法、3%をこえる場合B法によるものとする。

### 調合

#### A法

試料	30g
ソーダ灰	40g
一酸化鉛	35g
ホウ砂ガラス	20g
ケイ酸	10g
小麦粉	4g
鉄クギ	2本
食塩被覆	12mm

ただし、酸化物、硫化物およびケイ酸などの量によりホウ砂ガラス、ケイ酸および小麦粉などを増減する。調合操作はケイ酸法に準じて行い、融解操作以下は鉄クギ法に準じて行う。

#### B法

試料	30g
----	-----

ソーダ灰	20g
一酸化鉛	80g
ホウ砂ガラス	12g
ケイ酸	10g
小麦粉	4g
食塩被覆	12 mm

ただし含銅量により一酸化鉛を増し、酸化物の性質および量によりホウ砂ガラスケイ酸および小麦粉を増減する。調合操作以下はケイ酸鉍法に準じて行う。

### 備考

1. 鉛ボタンが堅くきろい場合は、銅その他の不純物を含有するためであるから焼よう法によって鉛ボタン中の不純物を除去する。

2. 鉍石の酸化力は、鉄石1gのために酸化せられる鉛ボタンの減量を言う。酸化第一鉄を60%含有せる試料につき小麦粉の必要量を計算すれば、小麦粉3gで2gの鉛ボタンを得る。酸化第一鉄90%を含有せる試料で4gの小麦粉で充分である。鉍に酸化第一鉄の酸化力については目測で充分である。二酸化マンガン鉍の酸化力は酸化第一鉄の2倍である。

## 2.4 硫化鉍の試金法

硫化鉍とは硫化物を相当含むため前記の試金法では操作の困難な鉍石をいう。試金方法は硫化物の種類と量によってつぎのいずれかの方法による。

鉄クギ法

硝石法

バイ焼法

乾湿併用法

皿試金法(焼よう法)

### 2.4.1 鉄クギ法

硫化鉍には原則として本法を用いる。ただし融解操作のとき、マットまたはスパイスをつくるか、あるいは多量の銅および亜鉛を鉛ボタン中に導くような鉍石に用いてはならない。本法は硫化鉍に多量のソーダ灰を加えて融解し、塩基性スラグを作り同時に金属鉄(鉄クギ)で硫化物を分解し硫化第一鉄とする。硫化第一鉄は塩基性スラグに融解するから、試料中の硫黄の大部分(一部は亜硫酸ガスとなって発散しあるいは硫酸ナトリウムとなる)はスラグ中に送られる。金銀は一酸化鉛より還元した鉛ボタンに吸収される。本法は銅、亜鉛、アンチモンおよび大量のヒ素を含まない多くの硫化鉍に適する。

## 調合

約50%の黄鉄鉱を含む試料には通常つぎの調合を用いる。

試料	30g
ソーダ灰	60g
一酸化鉛	25g
ホウ砂ガラス	17g
ケイ酸	7g
鉄クギ	4本
食塩被覆	12 mm

ただし黄鉄鉱などの含有量の多少に応じて、ホウ砂ガラス、ケイ酸および鉄クギなどの量を増減する。調合操作はケイ酸法に準じて行ったのち注意して鉄クギを差し込む。

## 融解

融解操作はケイ酸法に準じて行う。ただし同法の場合よりも高温かつ長時間を要し3次融解は少なくとも15分間とする。融解が終了後ルツボを取出しピンセットをもって鉄クギを注意してスラグ中で熱い鉛粒を除去したのち抜き取る。

## 備考

1. 多量の鉛を含む場合は硝石法による。
2. 鉛ボタンが堅くそのままでは戻し操作が困難なときは、試料の量を減じて再試金するかまたは再焼よう法によつたのち戻し操作を行う。
3. スパイスとは鉱石が多量のヒ素を含む場合に鉄クギ法を用いると、鉛ボタンの上部に常にスパイスなるヒ素化合物が生じ、鉱石の溶解が不完全となる。

## 24.2 硝石法

還元力5以下の硫化鉱には本法を用いる。本法は硝石の添加によつて銅およびアンチモニーなどの硫化物を酸化してスラグ化するので、とくに輝安鉱などのアンチモニーの除去には好適である。

## 還元力試験

還元力試験には通常つぎの調合を用いる。

試料	5g
ソーダ灰	10g
一酸化鉛	60g
ホウ砂ガラス	5g
食塩被覆	12 mm

ルツボは2号素焼ルツボを用いる。融解操作はケイ酸法に準じて行う。ルツボ

にはかならずフタを用いる。鉛ボタンは上ザラハカリではおりの式により還元力を算出する。

$$\frac{\text{鉛ボタン}(g)}{\text{試料}(g)} = \text{還元力}$$

調合

試料	30g
ソーダ灰	40g
一酸化鉛	85g
ホウ砂ガラス	12g
ケイ酸	3g
硝石	7.5g
食塩被覆	12mm

本調合は還元力が2つの場合で一酸化鉛および硝石の量は下記の式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{還元力} & A \\ \text{試料採取量} & S \text{ g} \\ \text{鉛ボタン} & 30 \text{ g} \\ A \times S \times 14 & = \text{一酸化鉛 g} \\ \frac{A \times S - 30}{4} & = \text{硝石 g} \end{aligned}$$

下記の試料の成分は主に黄鉄鉱とケイ酸で、ケイ酸30%内外で還元力試験により還元力4なる試料の調合を計算すれば、

$$\begin{aligned} 30 \times 4 & = 120 \text{ ----- 鉄石の全還元力} \\ 120 - 25 & = 95 \text{ g ----- 酸化すべき金属鉛} \\ 95 \div 4 \text{ (硝石の酸化力)} & = 24 \text{ g ----- 硝石の量} \end{aligned}$$

一酸化鉛の量は鉄石の全還元力に14を乗じた数をもって一酸化鉛の必要量とする。

故に

$$\begin{aligned} 120 \times 14 & = 168 \text{ g ----- 一酸化鉛の量} \\ 20 \text{ g} & \text{ ----- ソーダ灰の量} \end{aligned}$$

ソーダ灰の量は還元力2内外を有するとき、試料中のケイ酸が多いため40g程度とし還元力3以上の場合は20g程度とする。

$$\begin{aligned} 168 \text{ (一酸化鉛の量)} - 30 & = 138 \\ 138 \div 7 & = 19 \end{aligned}$$

19gのケイ酸を必要とする。しかし試料中に30%(9g)のケイ酸を含有する。

$$19 - 9 = 10 \text{ g ----- ケイ酸の量}$$

30 ÷ 3 = 10g ----- ホウ砂ガラス

ホウ砂ガラスは試料の $\frac{1}{3}$ とする。

以上の計算により調合表は

試料	30g
硝石	24g
一酸化鉛	168g
ソーダ灰	20g
ケイ酸	10g
ホウ砂ガラス	10g
食塩被覆	12 mm

以上の調合はソーダ灰を増して一酸化鉛を減する事が出来る。

試料	30g
硝石	24g
一酸化鉛	90g
ソーダ灰	45g
ケイ酸	2g
ホウ砂ガラス	10g
食塩被覆	12 mm

前の調合は一酸化鉛を多量に用いるために銅を8%位まで含有する試料あるいはアンチモニー、亜鉛を含有する試料

にも適用出来る。融解はケイ酸法に準ずる。ただし内容物が融解し始めたなら、除々に反応を起しめするように温度を調節する。20~30分間反応せしめたなら次に温度を高め10分間熱して取出し鉄鑄型に注入する。融解の始めに急熱すれば烈しい酸化作用のためにルツボの内容物があふれ出すことがある。

備考

1. 硝石の量は20gを限度とし20g以上になるときは試料を減すること、これは硝石の量が20gをこえるときは銀の一部も酸化せられてスラグ中に入るおそれがあるためである。

### 2.4.3 バイ焼法

還元力5以上でヒ素およびアンチモニーなどを多量に含み鉄クギ法では操作困難な硫化鉍に本法を用いる。本法は調合前に試料をバイ焼して硫化金属を酸化させるとともにヒ素を除く。以下の操作は酸化鉍法に準じて行う。

操作

試料30gをはかりとり必要量のケイ酸10gを加えて混ぜあわせ、バイ焼皿に入れ

て、薄い層とし、数条のミゾをひきこれと同大のバイ焼皿で一部分のみ空気の流入が出来るようにおおい、予熱したマッフル炉内に静かに入れる。温度は初め約500℃とし順次上げて約650℃とし10～15分間放置したのち、取出しフタをとり銅製ククハン棒で注意しながら静かにかきませふたたび炉内に入れバイ焼を続け、なお数回かきませてバイ焼を繰返す。装入から1時間でバイ焼を終り放冷する。冷却後焼鉍を注意して磁製乳鉢に移し筆でよく掃き落し乳棒ですってバイ焼操作中に一部着合した粒子を細粉とし、上ガラハカリではかる。つぎにバイ焼減量と色合いにより含まれる酸化物の量および性質を推定し調合以下の操作は酸化鉍法に準じて行う。

#### 備考

1. 本法は多量の硫黄、ヒ素を含有して金のみ定量するか、或は銀はあまり正確に定量せざる場合に適する。これはバイ焼のさい高温のため微量の銀が揮発するためである。とくに富銀鉍では損失が多い。
2. 試料がヒ素、アンチモニーを伴うときはバイ焼すれば一部は揮発するが、一部は高温でも比較的安定で揮発しない場合もあり、この場合はまず酸化バイ焼後同量の木炭粉を混合し暗赤熱で燃焼し冷後更にもう一度木炭粉を加えてバイ焼すればヒ素、アンチモニーの酸化物は還元せられて大部分揮発する。
3. バイ焼前に調合のさいに添加するケイ酸の所要量をあらかじめ加えてバイ焼すると酸化を容易にするとともに粒子の着合を防ぐものである。
4. バイ焼皿は内径13cmのもので使用前に清浄にしベンガラをモモ厚く塗布し乾燥したのち用いる。
5. バイ焼は700℃以上に加熱してはならない。また固結させてはならない。
6. バイ焼困難なものは試料を10gずつ数回とり硝石法または鉄クギ法を適用した後皿試金法により鉛ボタンを合併し灰吹操作を行う。

### 2.4.4 湿乾併用法

本法はルツボ融解を行う前に硫酸処理を行って、銅、その他の乾式試金操作上有害な成分を溶解すると共に金溶解を防ぎ銀は液剤としてこし分けたのち試金操作は鉄クギ法に準じて行う。したがって貧鉍の場合は試料を多量に取ることが出来る。

バイ焼法で得た試料を硫酸処理するのをA法、生鉍のまま処理するのをB法とする。

#### 操作

##### A法

細粉試料50gをはかりとりバイ焼法によりバイ焼し、冷後注意して高型ビーカー（容量800ml）に移し硫酸(1+9)約300mlを加えて加熱し可溶性酸化物などを溶解させる。つぎに硫酸ヒドラゲン溶液(1%)10mlを加え約10分間煮沸したのち

こし分ける。沈デンは数回水で洗淨したのち口紙と共に保存し(a)、口液は500 ml になるまでこれに臭化カリウム溶液(5%) 5~10 ml を加えかきまぜて銀を完全に沈デンさせ、さらに酢酸鉛溶液(10%) 約10 ml を加えてかきまぜ硫酸鉛の生成によって臭化銀の沈降を促進させる。一夜間静置したのちこし分け(b) 水で数回洗いこの(a)(b)の沈デンを口紙とともに2号ルツボに入れ、乾燥後低温で徐々に炭化させる。以下つぎの割合により試金操作を鉄クギ法に準じて行う。

ソーダ灰	45g
一酸化鉛	25g
ホウ砂ガラス	15g
ケイ酸	8g
小麦粉	7g
鉄クギ	1本
食塩被覆	12mm

#### B法

細粉試料30gを高型ビーカー(容量800 ml)にはかりとり、これに硫酸(2+1) 約90 ml を加え強熱して分解し硫酸を大部分蒸発させて内容物が乾固し始めたとき加熱をやめ放冷する。これに温水約300 ml を加え可溶性塩を溶解させる。次に硫酸ピドラゲン溶液(1%) 10 ml を加え試金操作をA法に準じて行う。

#### 備考

1. 口紙を炭化するさいはなるべく低温で行うとともに通風に注意して炎のたたないようにし、金および銀の損失を防がなければならない。

### 2.5 含ビスマス銀の試金法

#### 操作

ビスマスは灰吹のさい金に対してとくに多大の損失を生じさせるから本法を用いなければならない。ビスマスの含有量は通常化学試験によって調べる。ただし灰吹後金銀合粒の周囲のキューベルの面が褐色を呈しさらに黄褐色の特殊な輪を生ずるときはビスマスがある。含ビスマスが0.6% 以下の場合はA法、0.6% をこえる場合はB法によって試金操作を行うものとする。

#### A法

試金操作はケイ酸鉍法に準じて行うただし金分定量のさいはビスマスの量に応じて金量の20~200 倍の純銀を加える。

#### B法

試金操作は含テルル鉍(B法)に準じて行う。ただし含金銀率が相当高い場合は試料量を減少し試金の回数または個数を多くしてA法を用いることが出来る。



## 2.6 含テルル鉍の試金法

### 操作

テルルは金および銀に対し強い親和力があるため試金操作中多大なスラグ損失と灰吹減とを生ずるから、本法により特別な操作をしなければならぬ。テルルの含有量は通常化学試験によって調べる。ただし灰吹後の金銀合粒が分散するかまたは灰白色の結霜状外観を呈して平らとなった場合はテルルが存在する。テルル含有率が1%以下の場合はA法、1%をこえる場合はB法によって試金操作を行うものとする。

### A法

試金操作はケイ酸鉍法に準じて行う。ただし鉛ボタンは40gを標準とし一酸化鉛および小麦粉の量を増加するか、または灰吹のさいに試金鉛を加える。

### B法

湿式操作は湿乾併用法(B法)に準じて行い調合操作以下はケイ酸鉍法に準じて行う。ただし硫酸の蒸発は適度に行い、その後水を加えるさいテルルを充分溶解させ得るようにしなければならぬ。

### 備考

1. 本法はとくに内面がなめらかで粒子の細いキエウペルを用いる。
2. 合金銀率が相当高い場合は試料量を減少し試金の回数または個数を多くして本法を用いる。
3. 試料を硫酸(2+1)に溶解する温度は約260℃とし試料中のテルルが充分溶解すれば過度の蒸発はさけるものとする。なお本法で硫酸ヒドラゼンなどの還元剤を加えてはならない。
4. テルルの検出は磁製ルツボに強硫酸を取り熱し発煙せしめ試料を投入すれば紫赤色あるいは紅色を呈す。
5. テルル金銀鉍に対しては、つぎの割合にて融解することもできる。

試料	30g
ソーダ灰	20g
一酸化鉛	180g
ホウ砂ガラス	10g
小麦粉	必要量
食塩被覆	12mm
試料	15g
一酸化鉛	46g

ソーダ灰	9g
炭酸カリ	10g
ホウ砂ガラス	9g
小麦粉	1.5g
食塩被覆	12 mm

以上はテルルを除去するに過剰の一酸化鉛を加えて酸化するか、適当なアルカリ塩を加えてテルル酸ナトリウムあるいはカリウムとしてスラグ中に融解するものである。

### 3. 皿試金法 (焼ヨウ法)

#### 3.1 要旨

一般に鉱石中の試金分析にはルツボ試金法が行われているが、皿試金法も場合によって行われている。本法は多量の銅、亜鉛、アンチモニー、イオウ、ヒ素などを含む試料に適用される。ただし金鉱は含有量の多い鉱石(0.0015%以上)に適用し、また銀鉱においても比較的銀量の多い鉱石に適用する。鉱石としては主に方鉛鉱、銅鉱、亜鉛鉱、アンチモニー鉱、ヒ素鉱、スズ鉱、ニッケルおよびコバルト鉱に適用し、そのほか不純鉛ボタンを精製に用いられる。

本法は試料に試金鉛および少量のホウ砂ガラスと共に耐火粘土製平皿(焼ヨウ皿)に入れマッフル炉内で融解し、空気を流通させ鉛を酸化し不純分を除去し適量の合金銀鉛ボタンを作る。本法の利点としては予備試金を要せず融解剤として試金鉛のみを使用するので速業で迅速である。

#### 3.2 操作

3~5gの試料を焼ヨウ皿に入れ別に90~50gの粒状試金鉛をはかりとり、その半分を皿内の試料とまぜあわせ、残りの半分をその上に盛り、更に少量のホウ砂ガラスをその表面に平均にふりかける。マッフル炉は約1000°Cに熱しておき、焼ヨウ皿を炉内に入れ戸を閉じると、試金鉛は融解し試料は表面に浮び出す。この期を融解期と言う。充分融解したならばマッフル炉の戸を適宜に開き充分空気を流入する(炉内温度900°Cに低下)。融解せる試金鉛は空気中の酸素によって酸化作用が行われ、徐々に酸化鉛に変化し一部は揮発(5%)し、大部分は試料中のケイ酸、および焼ヨウ皿を構成せるケイ酸が融剤として加えたホウ砂ガラスと結合して可溶性のスラグを作る。そしてこのスラグは焼ヨウによって生ずる酸化物(イオウ、ヒ素、アンチモニー、亜鉛の大部分は揮発する)を融解する。この時遊離した金銀は過剰に存する金属鉛と接触して合金を作る。このようにして生成したスラグは始め皿の周囲にあつて中央は鉛の表面が露出して円板状をなしている。すなわち眼玉を生ずる。酸化作用が進むにしたがって眼玉は小さくなり遂には消滅する。これで焼ヨウ

操作はやはり鉍石は完全に分解し金銀は金属鉛に吸収される。この期を焼ヨウ期（酸化期）と言う。眼玉が全く消滅したならマツフル炉を閉じ温度を上げ（950℃）5分間加熱して完全に液状とする。この期を液化期と言う。次にマツフル炉より皿をとりだし、あらかじめベンガラを塗り加熱した鉄鑄型に注入する。冷後型より鉛ボタンをとりだし鉄床上にてツチ打ちしスラグを除いて鉛ボタンを立方体とする。鉛ボタンが重量15~25gでやわらかければ灰吹法にかけ、もし30g以上か、かたくもろければ再焼ヨウ法により精製して灰吹法にかける。

### 3.3 再焼ヨウ法

焼ヨウ法またはルツボ法にて得た鉛ボタンが30g以上か、あるいは貪鉍より得た2個以上の鉛ボタンを合する場合に於て、高温度に熱したマツフル炉中に焼ヨウ皿を入れ、エボヨウ融期の温度に熱したる後鉛ボタンを皿に入れ、内容物がヨウ融したなら少量の粉末ケイ酸を加えて焼ヨウし、上記の焼ヨウ法と同様にする。又は焼ヨウ法、ルツボ法で得た鉛ボタンが不純物のため硬くもろい場合は鉛ボタンをはかり、これに試金鉛を加えて全量を50gとなしホウ砂ガラス、ケイ酸の混合物1gを加え焼ヨウ法を行う。

#### 備考

1. ヨウ融期に内容物が火花を登りてとび散り失敗することがある。この原因としては焼ヨウ皿の水分、融剤混合の不完全および焼ヨウ皿の不適（皿の面積過少過深）である。
2. 焼ヨウ法が終ったのち皿の面は試料中の成分によって着色されてそれが収特有の色を呈する。銅は量の多少によって暗緑色から淡緑色に、鉄は黒色を呈し少量ならば暗褐色となり、第二鉄の場合は黄色を呈する。コバルトは紫青色、ニッケルは黒色、マンガンは淡紅色を呈する。

## 4. 灰吹法

### 4.1 要旨

試料を融解して得た鉛ボタンをマツフル炉中のキューベル（灰皿）に入れてヨウ融し、金属鉛を酸化鉛としてキューベルに吸収せしめ、キューベル上には金銀の合粒のみとする。

### 4.2 操作

鉛ボタンは番号付皿にならば、マツフル炉内で850℃に5分間予熱したキューベル（灰皿）中に手早く入れて戸を閉じ、鉛ボタンが充分ヨウ融すまでは戸を開いて空気を流入させるとともに温度を少し下げる。灰吹温度は通常820℃とし30gの鉛ボタンを処理して約45分間に灰吹を終らうように通風を加減しなればならない。灰吹の終点は特殊な輝きの消滅するときとする。灰吹の終ったものは静かに取出し放冷

する。冷却後金銀合粒を取出しブラシで附着した骨灰を完全に除き、ハンマーで軽くツチ打ちし薄片とする。金分定量のものは直ちに、銀分定量のものは試金ハカリではかっただけの金分操作を行う。

### 備考

1. 金銀合粒が大きい場合キユウペルをとり出して急冷すると、スピット（花吹）を起すおそれがある。この場合は予熱したキユウペルをかぶせたのち静かにとり出す。スピットとは銀粒が5mg以上の場合マツフル炉よりとり出し急冷すると、銀粒が固化する瞬間多量の酸素を放出するために生ずる。この場合銀粒の一部は微粉となり噴出しスピットの現象を呈する。
2. 鉛ボタンをヨウ融し脱鉛作用を開始したならば、温度を下げて銀の損失を防ぐ。灰吹の適当な温度は750~800°Cで（金は比較的高温度でも金の損失は銀のように多くはない）ある。これはこの際生成せる酸化鉛がキユウペルの内部側面などに羽状結晶を被らす温度である。温度が低く過ぎれば酸化鉛は揮発せず脱鉛作用を止めついに凝固する。肉眼で適当な温度を定めるには融解鉛の表面より発生する酸化鉛の蒸気に注意する。灰皿の温度が高すぎれば垂直に上昇し低すぎれば水平に流れる。適当な温度のときはらせん状<sup>で</sup>昇る。
3. 鉛ボタン中に金属不純物の含有が増すほど金銀の損失は多くなる。
4. 金の損失は、金に対し銀の比が増すに従って漸次少なくなる。

## 5. 分金法

### 5.1 要旨

分金法とは灰吹法によって得たる金銀合粒を硫酸または硝酸によって銀分のみ溶解し、残留せる金分を試金ハカリではかり金分を定量する。分金法には硫酸分解法と硝酸分解法がある。

### 5.2 操作

#### A. 硝酸分金法

分金フラスコに希硝酸(1+9)を5~20ml 入れ湯浴中で約95°Cに予熱しておき、これに灰吹法で得た合粒を入れ95°C以上で15分間加熱を続けて銀分を完全に溶解させる。残った金分を傾斜法により数回温水で充分に注意して微量の金も失わないように洗う。次に金分を磁製ルツボに移し徐々に加熱し約700°Cとし金が黄金色を呈したなら冷却し試金ハカリではかり金を定量する。

#### B. 硫酸分金法

硫酸(比重1.84)5~20ml を入れた分金フラスコ(容量60ml)に金銀合粒を入れ、5~10分間軽く煮沸して銀分を完全に溶解させる。放冷後傾斜法によりはじめ温硫酸(1+5)をきって、さらに数回温水をもって銀分を充分に洗いとる。次に分

金フラスコから金分を磁製ルツボに移し徐々に乾燥し700°Cにて焼ナマシを行い、放冷後金粒用試金ハカリではかり、次の式により金銀率を算出する。

$$\frac{\text{金量(mg)} + \text{補正值(mg)}}{\text{試料(g)}} \times 1000 = \text{金} \text{ } \text{‰}$$

$$\frac{\{\text{金銀合金量(mg)} - \text{金量(mg)}\} + \text{補正值}}{\text{試料(g)}} \times 1000 = \text{銀} \text{ } \text{‰}$$

### 備考

1. 分金に使用する希硝酸は硝酸(比重1.42)1に対し水9を混合したものが最も適当である。この場合金銀の比が1:500のときでも金が粉状となることがない。
2. 冷希硝酸に金銀合金粒を入れて徐々に加熱すれば、金は粉状となって洗淨秤量などの取扱が困難となるから、かならず熱希硝酸に溶解すること。
3. 金銀の比が1:25以下で銀が完全に溶解しないときは、金に対し純銀の重量(金1に対し銀10以上)を加えて鉛液でこすり、灰吹法を行って再び分金法を行う。
4. 金粒を焼なまししたとき灰塵を呈するときはまとして白金灰どを含む場合であるから、一応試金ハカリではかり更に白金灰分離の操作を行ったのち金分を算出する。
5. 金を磁製ルツボで焼なまししたとき金粒の周囲の磁製ルツボが黒くなったときは、金粒の洗淨不十分である。

### 6. 補正

試金中に起る金銀の損失に対しては、つぎの方法によって補正する。

純金および純銀をもってできるだけ可検試料の成分と近似の照校試料をつくり、こ収と可検試料とを並行して照校試験を行うか、またはスラグおよび使用したキュウペルを再試金し損失量を決定する。再試金には通常5枚づつづの割合を用いる。

酸化鉛付キュウペル	1個
ソーダ灰	70g
一酸化鉛	5g
ホウ砂ガラス	20g
ケイ酸	15g
小麦粉	4g
食塩被覆	12mm

酸化鉛付キュウペル	} 1組
およびスラグ	
ソーダ灰	45g
一酸化鉛	30g

ホウ砂ガラス	20g
ケイ酸	12g
小麦粉	3g
食塩被覆	12 mm

普通には鉍石の試金分析の場合金の損失については無視し得る程度に少なく、銀の損失についてのみ補正を要するものである。また実際には実験のために補正試験の手数をはぶくために純金および純銀の量を変えた多くの試料を作り、同じ条件で試金分析を行って金銀の損失量を定めてこれを表にして補正試験を行わずに結果を補正することが出来る。次の補正表はルツボ法における銀の補正表である。

○補正表

銀量(mg)	補正%	銀量(mg)	補正%
0.0~7.0	+ 4.5	8.6~10.0	+ 3.6
1.1~7.5	〃 4.4	10.1~18.5	〃 3.5
1.6~2.0	〃 4.3	18.6~29.0	〃 3.4
2.1~3.0	〃 4.2	29.1~33.0	〃 3.3
3.1~4.5	〃 4.1	33.1~37.5	〃 3.2
4.6~5.5	〃 4.0	37.6~42.5	〃 3.1
5.6~6.5	〃 3.9	42.6~47.0	〃 3.0
6.6~7.5	〃 3.8	47.1~55.0	〃 2.9
7.6~8.5	〃 3.7	55.1~70.1	〃 2.8

7 許容差

含金銀率の算出にあたって同一試料に対する金量または銀量相互間の差が下記の表の許容差の範囲外の場合は再試金を行うものとする。

金量(mg)	許容差(mg)	銀量(mg)	許容差(mg)
0.5 以下	0.01 以下	5.0 以下	0.1 以下
0.51~1.00	0.02 〃	5.1~10.0	0.2 〃
1.01~2.00	0.03 〃	10.1~30.0	0.3 〃
2.01~3.00	0.04 〃	30.1~50.0	0.5 〃
3.01~5.00	0.05 〃		
5.01~10.00	0.07 〃		
10.01~20.00	0.10 〃		
20.01~30.00	0.15 〃		