

化学雑学 5

33 3/11

鉄石中の銅の分析法

磯野清

— 目 次 —

1 総論	1
2 分析法	1
2.1 ヨウ素滴定法	1
2.2 銅アミン吸光々度法	2
2.3 研究資料	5
1) ニッケルおよびコバルトの影響	5
2) 塩化アンモニウム, 硫酸アンモニウム, 硫酸アンモニウムの吸光度に対する影響	6
3) 鉄, 亜鉛, カドミウム, ビスマス, ア ンチモン, ヒ素, スズ, 鉛の影響	7
4) 多量のマンガンを含む場合の処理法	7
5) アンモニア濃度の吸光度に対する影響	8
6) 退色の防止	10
2.3 ジエチル, ジテオカルバミン酸吸光々度法	10
2.4 備考	10
2.5 参考文献	10

鉍石中の銅の分析方法正誤表

頁	行	誤	正
1	下 1/1	利用出来る)。かつぎに右記の文章を入れる。	利用出来る)。口液は暫時煮沸してエタールを揮散させたのち、熱湯を加えて約150 mlとし、直ちに硫化水素ガスの速流を10~15分間通して硫化銅を完全に沈殿させる。沈殿を口過し、硫化水素飽和5%塩酸溶液で洗浄する。
2	下 3	王水の適	王水の適量
3	1/4	ニウム、硫酸アンモニウムの	ニウム、硫酸アンモニウムの
6	下 4	塩化アンモニウム硝酸アン	塩化アンモニウム、硝酸アン
8	下 3	アンモニアの量と吸光度	アンモニア水の量と吸光度
10	2	アンモニア水の種々の存在で	アンモニア水の種々の量の存在で
10	3	第7図に示れば"500 mμで"	第7図に示れば"580 mμ
6	下 3	モニウム 硫酸アンモニウム	モニウム、硫酸アンモニウム

1 総論

鉱石中の銅の分析方法としては、銅鉱石中の銅、あるいは他の鉱石に随伴する微量の銅などによって分析方法が異なる。すなわちヒ素、アンチモンおよびビスマスを含む0.5%以上比較的含銅量の多い試料についてはヨウ素滴定法、0.05~10%の範囲の単純な銅鉱石については銅アンモン吸光光度法、0.5%以下のものについてはジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法を適用する。

2 分析 方法

2.1 ヨウ素滴定法

2.1.1 要旨 試料を硝酸で分解して硫酸塩としケイ酸などをこしわけたのち、硫化水素を通じて銅を硫化銅としてこしわけ、バイ焼後硝酸処理を行って硫酸銅とし、酢酸酸性としたのちヨウ化カリウムを加え、^{注1)} 澱粉溶液を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて滴定し銅を定量する。

2.1.2 試薬

硫化鉄(硫化水素発生用)

酢酸

ヨウ化カリウム(50%)溶液

澱粉溶液

チオ硫酸ナトリウム標準溶液

2.1.3 操作 細粉^{注2)}試料0.5gをビーカーにはかりとり、硫酸(+1) 10mlと硝酸15mlを加え徐熱して分解し、^{注3)} 強熱して硫酸の白煙を充分に発生させ硝酸を完全に駆逐する。放冷後水50mlを加え^{注3)} 加熱して可溶性塩を溶解させたのち、エタノールまたはメタノール約10mlを加え^{注4)} 常温に冷却し残渣をこしわけ冷硫酸洗液を用いて数回洗淨する(残渣はケイ酸と硫酸鉛それぞれ定量に利用出来る)。沈殿は口紙ごと磁器ルツボに入れてバイ焼したのち、少量の硝酸(+1)を適加し加熱して溶解しつぎにビーカーまたは三角フラスコに洗いうつす。これに硫酸(+1)約3mlを加え加熱して硝酸を追い出し、硫酸の白煙を充分たせろ。冷後水20~30mlを加え硫酸銅を加熱溶解したのち、^{注5)} ブローム水5~7mlを加え加熱して過剰のブロームを追い出し、液を適量となし炭酸ナトリウム(2%)溶液を滴加し遊離酸を中和して微アルカリ性とする。つぎに酢酸を過加して微酸性とし冷水を用いて約50mlとしたのち、ヨウ化カリウム溶液^{注6)} (50%) 3~5mlを加え、チオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて滴定し、終点に近づいたとき^{注7)} 指示薬として澱粉溶液を添加して^{注8)} 滴定し銅の含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{銅(\%)} = \frac{N/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ f} \times 0.006354 \times \text{滴定 ml}}{\text{試料}} \times 100$$

注1) JISM 8121-1955の2.3ヨウ素滴定法では銅の分離にチオ硫酸ナトリウムあるいはアルミニウム板を用いて銅を析出させることになっているが、本法では硫化水素を用いている。理由は当所では銅のみの定量は稀で必ず他の成分例えば銅、鉛、亜鉛、ケイ酸、鉄などの定量を伴っているので硫化水素使用が口液、残渣の利用に便利であるからである。

注2) 酸化鉍の場合は硝酸の代りに塩酸20mlを加え徐熱して分解後、硝酸5~10mlを追加する。

注3) 特に精密を要する場合あるいは鉛が微量の場合を除いては、アルコールの添加を省略しても差しつかえない。これらのことは鉛定量の場合(硫酸鉛の溶解度)についての問題であって、銅の定量についてのみ考えるときは問題ではない。

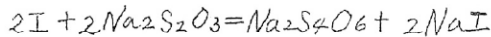
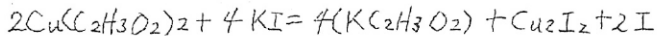
注4) 硫酸洗液は硫酸(1+10)を冷却し、これにエタノールまたはメタノールを約10%混じて用いる。但し注3)の理由によりアルコールを加えない場合もある。

注5) ヒ素、アンチモニーを含有しない場合はブローム水を加える必要はない。3価のヒ素、アンチモニーは沃素との間に反応を起し滴定を妨害する。然し予めブローム水で酸化しておけば除かずとも影響はない。即ち5価のAs、Sbは $PH > 3.2$ でI⁻(沃化物)を酸化しない。

注6) 含銅量の少ないときはヨウ化カリウムによる反応がおそいから充分振りまぜたのち滴定する。含銅量が多いときは反応が早く、遊離したヨウ素は揮発しやすいから、すみやかに滴定する。とくに夏期高温のさいは通常流水を用いて冷却後ヨウ化カリウムを加える。

注7) 鉛、水銀、銀、ビスマスなどが温在する場合は滴定を妨害しないが黄色乳液となるから指示薬を早めに注加する。

注8) この際の化学反応はつぎのようである。



即ち2Cuは2Iに相当する。

2.2 銅アンモン吸光度法

2.2.1 要旨 試料を硝酸で分解し強熱して硫酸の白煙を発生させ、水で可溶性塩を溶解後、塩化アンモニウムとアンモニア水とを加え鉄などを沈殿させたのち、乾燥口紙でこしわけ口液について光度計を用い銅を定量する。^{注9)}

2.2.2 操作 粉末試料0.5~2.0g^{注10)}をビーカー(容量100ml)にはかりとり硫酸(1+1)10mlと硝酸15~20mlときを加え徐熱して分解し、溶解不完全のときは王水の適量を加えて溶解を完了させ、さらに加熱をつづけて硫酸の白煙を充分に発生させる。放冷後水約20mlを注意して加え加温して可溶性塩を溶解し、これに塩化アンモニウ

注11) $4.5g$ を加え、アンモニア水を振り混ぜながら注加して中和の直前までとし、室温に冷却する。注12) これにアンモニア水を加えて微アンモニア性としたのち、さらに注13) $10ml$ を加え注14) $100ml$ のメスフラスコに移し入れ、標線まで水を加えてよく振り混ぜたのち、上澄液は乾燥口紙でこしわけ、口液注15) の適量をキュベットにとり波長約注16) $580m\mu$ あるいは $610m\mu$ を用いてその吸光度を測定し、あらかじめ作った検量線から銅の含有率を決定する。

注9) 本法はJIS M 8121-1955の2.4を基とし最初の操作(アンモニア水を加えるまでの処理方法)およびマンガン含有の場合について多少の改良を加えたものである。

注10) 銅の量が $1mg$ から $50mg$ の範囲内にあるようにはかりとる。ただし試料中のニッケルおよびコバルトの総量は $3mg$ 以下でなければならぬ(研究資料1参照)。

注11) アンモニウム塩類の吸光度に対する影響は、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの順で硫酸アンモニウムの影響が一番少ない。しかし一般に溶液処理は塩化アンモニウムが普通に用いられているので塩化アンモニウムを取入れたものである(研究資料2参照)。

注12) この際相当発熱するので、そのままアンモニア水の添加を続行すると鉄の沈殿に銅が吸着される恐れがあるので冷却する。(研究資料3参照)

注13) 試料中にマンガン $10mg$ 以上を含むときは、アンモニア性としたのち過酸化水素水(3%) $5 \sim 10ml$ を徐々に振り混ぜながら加えてマンガンを完全に沈殿させたのち、アンモニア水 $10ml$ を加え以下の操作を行う。この際注意すべきは、過酸化水素の添加は徐々に振り混ぜながら滴加することが必要で、一度に加えると揮発する部分が多くよく反応しない。(研究資料No.4参照)

注14) アンモニア水過剰は $20ml$ においては、アンモニア量の銅の呈色におよぼす影響は一定となるのでこの条件が標準であるが、操作上は溶液量の都合などでアンモニア水の過剰は $10ml$ が便利である。ただしこの際はアンモニア濃度差の影響があるので測定波長は $580m\mu$ の方が便利である。もし $610m\mu$ を使用する場合は中和操作にともに注意して過剰のアンモニア水が $10ml$ の一定量となるように行わねばならぬ(研究資料No.5参照)。

注15) 測定は通常口過後ただちに行うものとし口過後放置する場合には密栓した容器に保存する(研究資料No.6参照)。

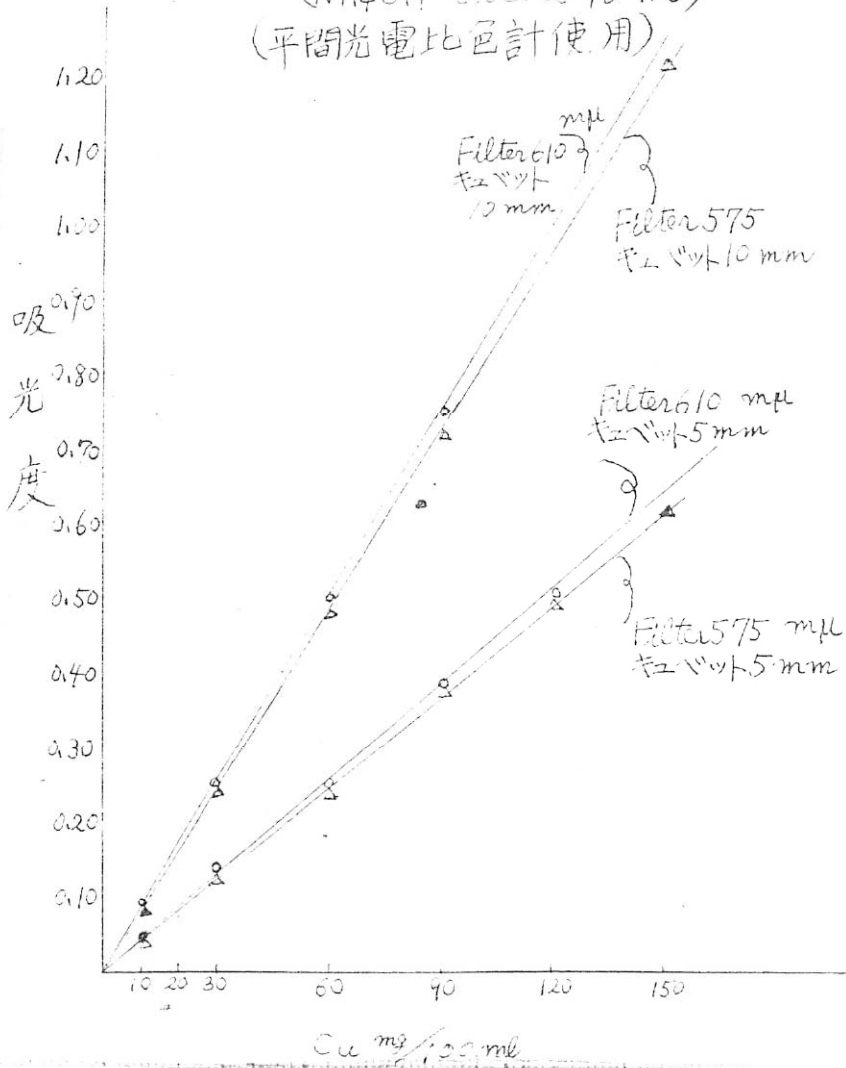
注16) 既知量の銅の一定量を段階的に含む硫酸銅溶液をそれぞれ $100ml$ のメスフラスコに採取し、塩化アンモニウム $5g$ を加え

アンモニア水を用いて中和したのち、さらに $10ml$ を加え冷却後水で標

線まですめ以下本文に準じて吸光度と銅量との関係を示す標準直線を作成する
 (この検量線は銅の量 50mg 以下においてほとんど直線であらなければならない)。
 つぎに検量線の一例を示す。

第 1 回

銅アンミン錯塩 検量線
 (NH₄OH 22.0 ml 10 ml)
 (平面光電比色計使用)

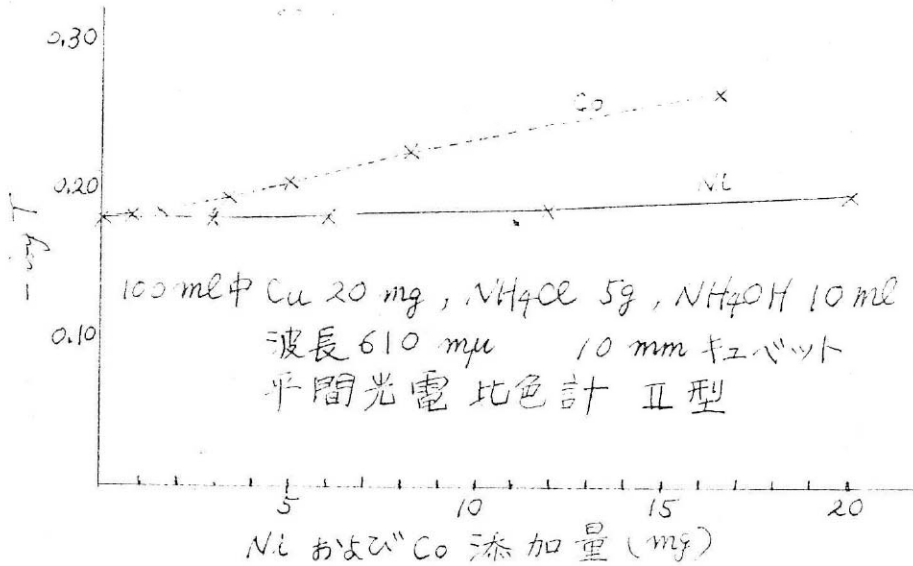


2.2.3 研究資料

1) ニッケルおよびコバルトの影響

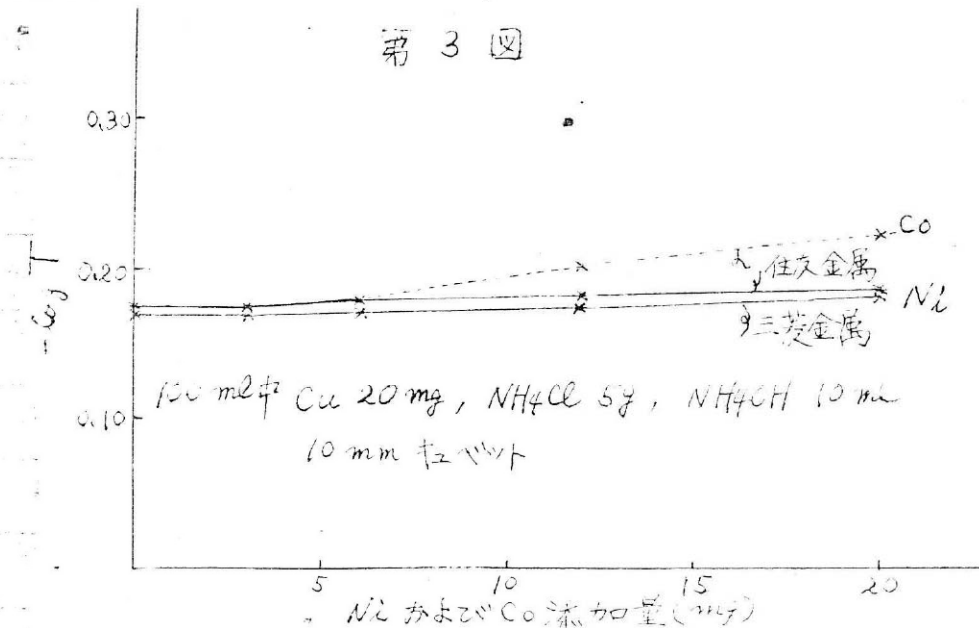
JISM 812 (1955) 制定審議の際、当所磯野が実験提出した資料、住友金属鉱山別子鉱業所および三菱金属鉱業K.K.が提出した資料がある。まず磯野の資料によると第2図の如く、ニッケルは100ml中約5mg、コバルトは100ml中1~15mgまでの存在は許容し得るという結果が示されている。

第2図



住友金属鉱山別子鉱業所および三菱金属鉱業K.K.提出の資料によると第3図のようである。

第3図

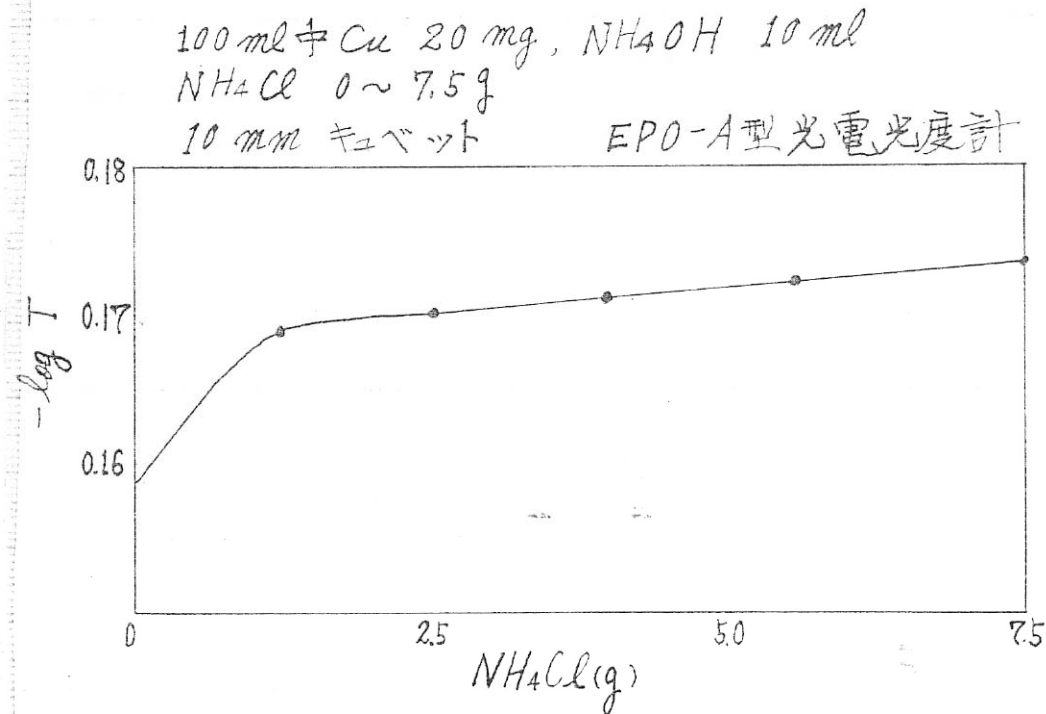


ニッケルについては両社共100ml中3mgまで、コバルトについては住友金属は100ml中3mgまで影響しないと報告している。当所の結果と多少異なる点については住友金属は吸光度測定に日立製EPO-A型光電光度計、フィルターはオレンジ色ゼラチンフィルター(最高吸収606nm)、三菱金属は平面光電比色計、フィルターは東芝製VR3B, IRO-1Aの組合わせたものを使用しているのですこれらの相異と思われる。JIS委員会においてはこれらの資料により安全度を見越してニッケルおよびコバルトの総量を3mg以下と規定した。

2) 塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの吸光度に対する影響

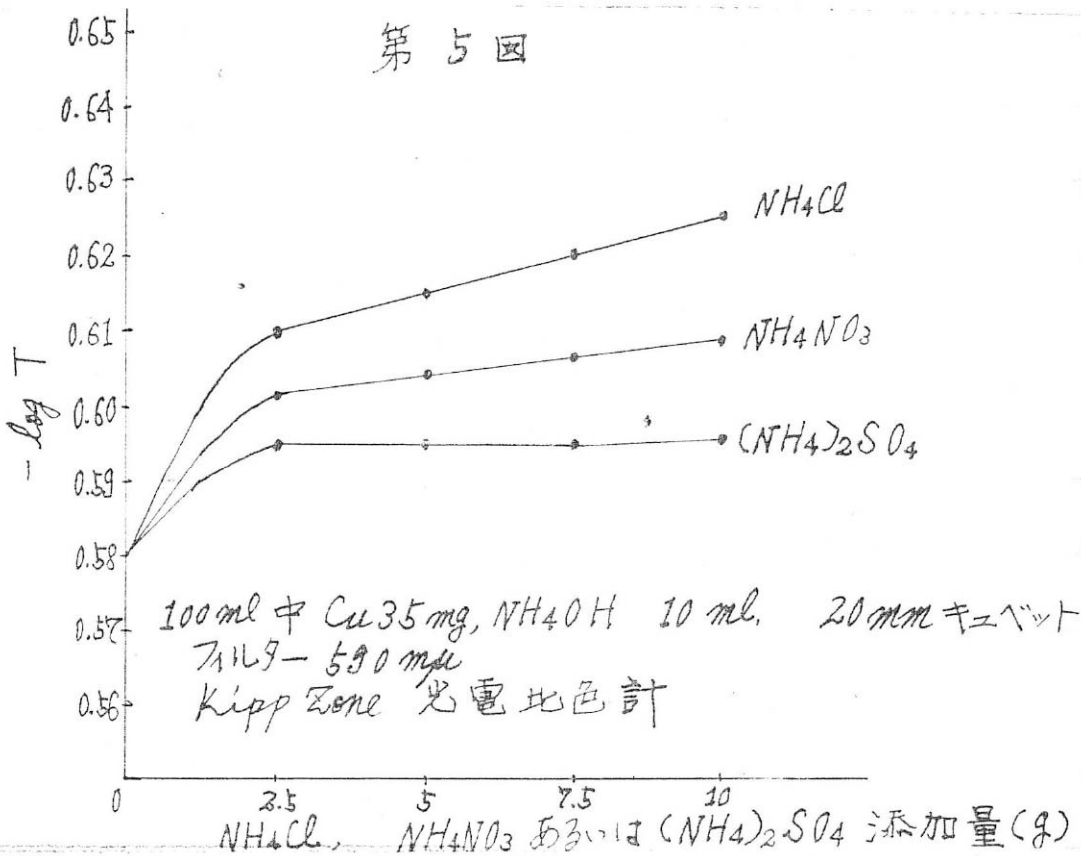
住友金属鉱山別子鉱業所提出のJIS委員会資料による塩化アンモニウムの吸光度に対する影響は第4図のようである。

第4図



又三井金属東京研究所提出のJIS委員会資料によれば塩化アンモニウム硝酸アンモニウム硫酸アンモニウムの吸光度に対する影響は、つぎの第5図のようである。第5図によれば塩化アンモニウムの影響が一番大きく、つぎが硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムは影響がほとんど少ない。

第 5 図



3) 鉄、亜鉛、カドミウム、ビスマス、アンチモン、ヒ素、スズ、鉛の影響

本法の操作による時は鉄に対して影響のないことは、JIS委員会の各研究所の提出資料により一致している。当所磯野の報告でも 56 mg Fe/100 ml から 560 mg Fe/100 ml まで実験し、ほとんど影響をみとめなかった。亜鉛、カドミウムについては住友金属鉱山別子鉱業所提出の資料により、各 500 mg/100 ml まで実験し影響がない。ビスマス、アンチモン、ヒ素、スズ、鉛については三菱金属鉱業 K.K. および住友金属鉱山別子鉱業所提出の資料により、鉄の共存において口別すれば各 100 mg/100 ml まで影響がない。

4) 多量のマンガンを含む場合の処理について当所磯野の研究資料はつぎの通り。

実験法：銅、鉄、マンガンを含む種々の合成試料をつくり、それぞれに NH₄Cl 5g, H₂SO₄ (1+1) 10 ml を加え、つぎにアンモニア水を振りまぜながら中和の直前まで加え、この際の発熱を冷却したのち再びアンモニア水を加えて弱アルカリ性としたのち過酸化水素水 (6%) 5~10 ml を振りまぜながら徐々に滴加してマンガンを沈殿さ

せのちアンモニア水10mlあるいは20mlを加え以下本文の操作で銅を定量した結果(A)と過酸化水素水を加えて煮沸したのち冷却し、アンモニア水の一定過剰を加えて行った結果(B)を比較した結果はつぎの第一表である。

第1表

No.	添加 Cu量	添加 Fe量	添加 Mn量	測定 Cu 量			
				A(煮沸しない)		B(煮沸する)	
				アンモニア水 10ml	アンモニア水 20ml	アンモニア水 10ml	アンモニア水 20ml
1	30 mg	110 mg	35 mg	30.2 mg	30.5 mg	30.1	30.0
2	〃	〃	100	30.0	29.7	29.5	29.5
3	〃	280	280	30.0	29.9	29.7	28.1

第1表によればマンガンが多量にある場合でも、冷液で過酸化水素水を充分加えてふりまぜれば、マンガンは完全に沈殿し且つ吸着もほとんどないと思われる。

5) アンモニア濃度の吸光度に対する影響

住友金属鉱山別子鉱業所提出のJIS委員会資料によればアンモニアの量と吸光度の関係はつぎの第6図のようである。第6図によればアンモニア水の過剰10mlではまだ上昇の途中であり、20mlでもゆるやかな上昇線を示している。

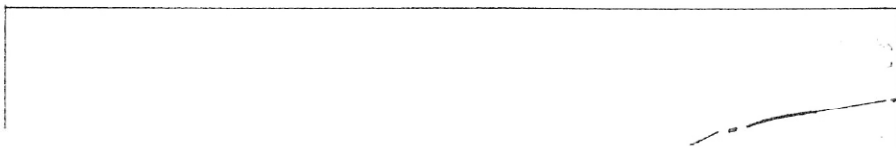
第6図 (NH₄OHの影響)

100 ml 中 Cu 20 mg, NH₄Cl 5g

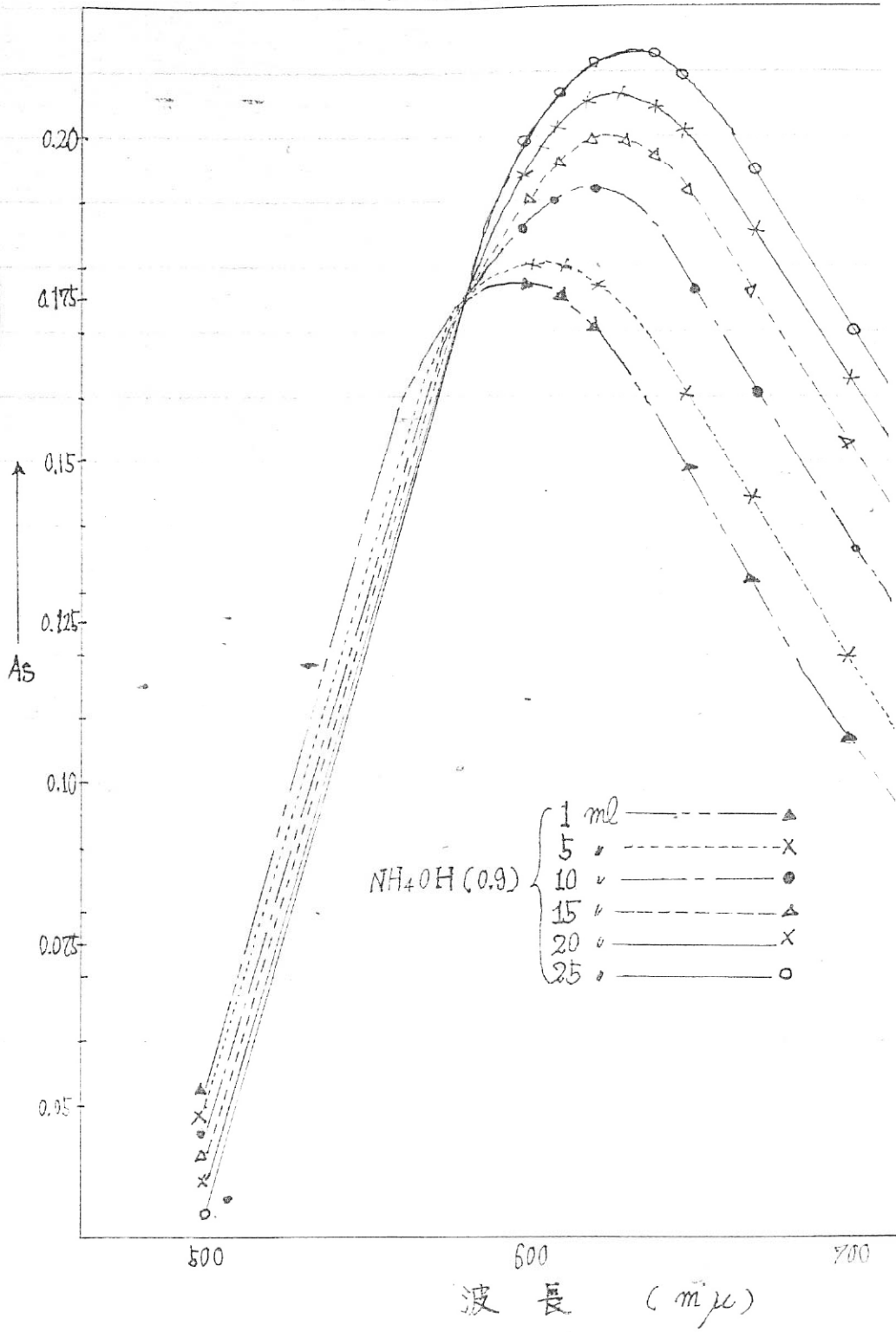
NH₄OH を 1 ~ 30 ml

10 mm キュベット EPO-A型光電光度計

0.20



第7圖 アンモニア濃度と吸収曲線
 (ベックマン分光光度計 D1)



なお住友提出の資料によればバックマンスペクトロフオトメーターDU型を用いてアンモニア水の種々の存在で、銅アンミン錯塩の吸収曲線を測定した第7図がある。第7図によれば500m μ で吸収曲線が交差している。従って580m μ で測定すればNH₄OHの量は10mlでも20mlでもよいということになる。

白褐色の防止

比色すべきアンモニア性銅溶液をビーカーに入れて放置すれば褐色する。これはNH₄OHの蒸散によるもので、栓付フラスコ内に密栓して貯えれば褐色は防止出来る。住友金属鉱山別子鉱業所提出のJISM委員会資料は下記の第2表の通りである。

第2表(吸光度の減少)

Cu(mg)	容器	直後測 量後	30分後	60分後	120分後	120分後 置換 後
20	フラスコ	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167
〃	ビーカー	0.167	0.164	0.162	0.158	0.102
50	フラスコ	0.424	0.423	0.423	0.422	0.423
〃	ビーカー	0.423	0.420	0.419	0.409	0.327
100	フラスコ	0.872	0.872	0.872	0.870	0.870
〃	ビーカー	0.867	0.860	0.854	0.830	—

備考：ビーカーは低型100ml、アンモニア水の過剰は10ml。

2.3. ジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法

2.3.1) 要旨 試料を塩酸で分解し硝酸で酸化し一定量を分取し、クエン酸を加えアンモニア水で中和し、EDTA溶液でニッケル、コバルトの影響を除いたのち、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液を加えジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色を発色させ、さらに四塩化炭素を加えてよく振りまぜて銅による黄金色-錯塩を抽出した四塩化炭素層の吸光度を測定(銅量を決定する)。

2.3.2) 操作 本法は鉄鉱石中の銅定量に詳述するので省略。

2.4 備考

銅の定量法としてはこのほか電解法が古くから行われている。この方法は精度はすぐれているが長時間を要する点で現在当所で行われることは稀になった(JISM 8121-1955, 2.2参照)。なお少量の銅についてはポーラログラフ法も一般的に便利な方法であるが、当所ではこのような場合吸光光度法を用いるので、銅についてのポーラログラフ法を用いることは稀である。

2.5 参考文献

JISM 8121-1955 鉱石中の銅の分析方法、JISM 8121-1955 分析方法専門委員会資料、原田宗治郎：詳解鉱物分析法(昭16年)、(共立社)、石橋雅義：基礎容量分析法、中巻、(昭22)、(富山房)