

鉍石中のイオウ分析法

地質調査所技術部化学課

昭和35年12月

正 誤 表

◇ 鉦 后 中 の イ オ ウ 分 析 法

頁	誤	訂 正	
1	下5	燃焼法については、藤質が、	燃焼法については藤質が
2	上2	燃焼装置および	燃焼装置および
3	下5	30×24×600mmが適当で	30×24×600mmが適当で
5	上17	実測値(元素添加実験結果表)	実測値(元素添加実験結果表)
6	上10	BaBO ₄	BaSO ₄
9	下5	27℃においては	27℃以上においては
10	第5回	経過日数	経過日数(日)
10	下1	130	130%
13	上11	後の温水洗浄	以後の温水洗浄
15	下12	硫酸バリウムを沈殿に	硫酸バリウムの沈殿に
16	下2	Aに蛇管冷却器	Aに別の蛇管冷却器
17	下6	上澄みに	上澄みに

鉍石中のイオウ分析法

阿 部 喜 久 男
藤 貫 正

地質調査所技術部化学課

昭和 3 5 年 1 2 月

目 次

1. 総 論	1
2. 分 析 方 法	1
2.1 燃 焼 法	1
2.1.1 要 旨	1
2.1.2 装 置	1
2.1.3 試 薬	3
2.1.4 操 作	3
2.1.5 参 考 資 料	5
「付」 吸収液の安定性について	7
2.2 重 量 法	11
2.2.1 一般硫化鉍	11
(1) 要 旨	11
(2) 試 薬	12
(3) 操 作	12
2.2.2 鉛およびバリウムを含む鉍石	14
(1) 要 旨	14
(2) 試 薬	14
(3) 操 作	15
2.2.3 タングステン，セッコウなど を多量に含む鉍石	15
(1) 要 旨	15
(2) 試 薬	15

(3) 操 作	15
2.3 遊離イオウの定量法	16
2.3.1 抽 出 法	16
(1) 要 旨	16
(2) 装 置	16
(3) 試 薬	16
(4) 操 作	16
2.3.2 容 量 法	17
(1) 要 旨	17
(2) 試 薬	17
(3) 操 作	17

鉍石中のイオン分析方法

1 総論

鉍石中のイオウの分析法は、近年までよい迅速法がなかったもので、もっぱら重量法に限られていたが、燃焼法が考案されてからは、精度もよく迅速化の点から一般に普及され、当所でも現在ほとんど燃焼法によって定量が行なわれている。これは試料を燃焼させて発生するイオウの酸化物を過酸化水素水に吸収させて硫酸とし、これを水酸化ナトリウム溶液で滴定する1種の容量法である。

両法ともJISに制定されているが、おのおの多少の特徴がある。燃焼法については、アルカリで滴定する際、影響をおよぼす不純物(例えばハロゲン、ヒ素、セレンなど)、燃焼法によって分解しにくいイオウ化合物(例えばバリウム化合物など)および水銀(その化合物も含む)を含まないものの全イオウを迅速定量する方法として適している。また重量法については、その含有成分によって3種の方法(i 一般硫化鉍, ii 鉛およびバリウムを含む鉍石, iii タングステン、セッコウなどを多量に含む鉍石)があって、分解方法その他に多少の相違がある。

本記述は、JIS法を基本とし、当所の分析試料範囲に応じて多少の変更を加えて、両法を記載した。なお燃焼法については、JISの解説で検討されていない、吸収液の安定性についての資料(藤貫)を付記した。

つぎにJISには制定されていないが、イオウ鉍中のイオウ定量の場合などに、全イオウのほか遊離イオウの定量を必要とすることがある。遊離イオウ定量法については、ソックスレー抽出器を用いる方法が一般に普及されているが、容量法としてイオウに亜硫酸ナトリウムを加えて、チオ硫酸ナトリウムとし、これをヨウ素溶液で滴定する方法もある。何れも良法と思われるので記載した。

なお記述に際し、燃焼法については、藤貫が、重量法および遊離イオウ定量法については阿部が担当した。

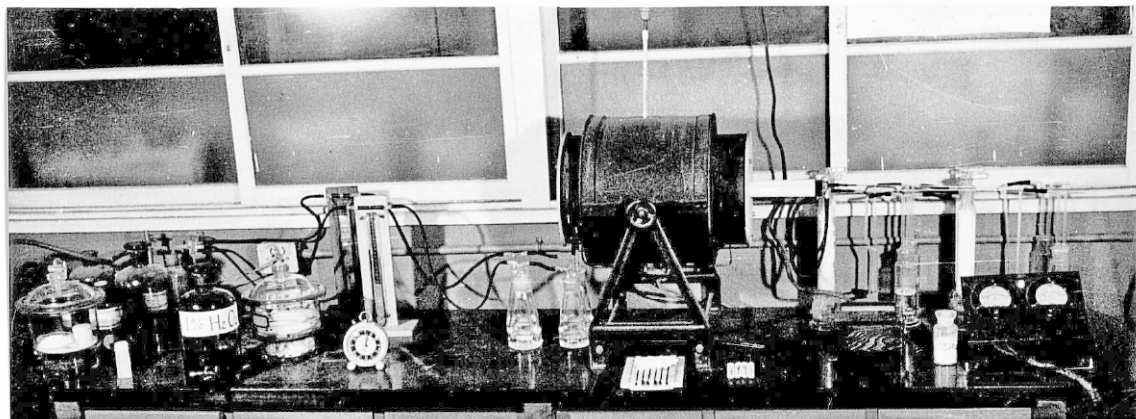
2 分析方法

2.1 燃焼法

2.1.1 要旨 試料を空気気流中で燃焼させ、発生するイオウの酸化物を過酸化水素水

に吸収させて硫酸とし、これを水酸化ナトリウム標準溶液で滴定しイオウを定量する。

2.1.2 装置 イオウ定量装置は第1図に示す。空気清浄装置、燃焼装置および吸収装置からなる。



(a) 空気清浄装置；クロム酸飽和硫酸を入れた洗気ビン，粒状水酸化ナトリウム^{注1)}またはソーダ石灰をつめた塔，硫酸を入れた洗気ビンおよびガラスウールをつめた塔を順次連結する。

(b) 燃焼装置；

(i) 燃焼炉；長さ250～350mmの管状電気炉を使用する。

(ii) 燃焼管；長さ600～650mm，内径20～25mmの磁器^{注2)}または高アルミナ製で，吸収側を炉壁から30～35mm突き出す。

(iii) キャップ；すり合せ硬質ガラス製で，すり合せの部分の長さは約20mmとする。

(iv) 燃焼用ポート；長さ60～80mm^{注3)}のものであらかじめ空気気流中で1250～1300℃で30分以上空焼き^{注4)}デシケーター中に保存する。

(v) ポートそり入棒；直径約3mm，長さ500～550mmの鉄製またはステンレス製で，先端を円板状とし1cm毎に刻印したものを使用する。これはゴムセンにさし入れてある丁字管の中をゆるやかに通り，これと気密になるようゴム管で保持する。

(c) 吸収装置；吸収装置は硬質ガラス製コニカル形吸収ビン2本使用を原則とする。^{注5)}吸収ビンは高さ約185mm，口径約45mm，底径約90mmでガス放出口に直径約30mmのシスターガラスG2をつける。吸収液は第1吸収ビンに約300mlを入れ，シスター上

面から吸収液面までの高さは約30mmになるようにする。第2吸収ビンの液量は約250mlでよい。

2.1.3 試薬 クロム酸飽和硫酸、水酸化ナトリウム(粒状)またはソーダ石灰、硫酸、吸収液：過酸化水素水(30%)をうすめて過酸化水素水(1%)をつくる。^{注7)}安定剤として含まれている遊離酸(硫酸、リン酸などが用いられている)を中和するため、メチルレッド指示薬^{注8)}数滴を加えN/10水酸化ナトリウム標準溶液を用いて滴定する。^{注9)}

N/10水酸化ナトリウム標準溶液、メチルレッド

2.1.4 操作 イオウ定量装置を付図のように気密に連結して燃焼管を加熱し、洗浄装置を通して炭酸ガスを除いた空気を毎分600~800mlの割合で吸引しながら^{注10)}その中央部の温度が1250~1300℃に保つようにする。^{注11)}

つぎに試料0.2~2g^{注12)}を燃焼ポートにはかりとり、これを燃焼管の入口に入れて気密にセンをし、ソウ入棒でポートを約300℃の位置^{注13)}にさし入れ10分間予熱する。つぎにポートを1250~1300℃の位置に移動させ、さらに10~15分間加熱して^{注14)}イオウ分を完全に燃焼させ発生したイオウの酸化物を吸収ビンにみちびき吸収液に吸収させる。燃焼を終わったのち空気の吸引をやめ吸収ビンを取りはずし、ただちにN/10水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し^{注15)}、別に全操作を通じ空試験を行ない、イオウの含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{イオウ (\%)} = \frac{0.001604 \times f \times [\text{N/10水酸化ナトリウム標準溶液使用量 (ml)} - \text{空試験値 (ml)}]}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

注1) 水酸化ナトリウムは極めて吸湿性であるから、長期間使用すると粘着して空気の流通を悪くする場合があるのでガラス球などをまぜて空気洗浄塔につめておくことと取換える場合にも便利である。

注2) JIS R 1307(磁器燃焼管)の2種30×24×600mmが適当である。

注3) JIS R 1306(燃焼用ポート)の1種または2種が適当である。

注4) 燃焼用ポートは空焼き後徐々に冷却しないと破損し易くなる。

注5) ヒ素などを含む試料の場合は第1吸収ビンはシンターなしのもの、第2、第3吸収ビンはシンター付きの吸収ビンで合計3本を原則として使用する。

注6) 通常発生したイオウ酸化物は第1吸収ビンでほとんど全部吸収され、第2吸収ビンにくる量は微量であるから、イオウ含有量の少ない場合には第1吸収ビンだけでもよい。

注7) 過酸化水素に亜硫酸の酸化を妨害する不純物を含む場合には、酸化触媒として塩化第2銅溶液 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.001%) を過酸化水素水(1%) 10部につき1部の割合に添加する。

(「付」吸収液の安定性について参照)

注8) メチルレッド・メチレンブルー混合指示薬を用いてもよい。混合指示薬の変色域はPH 5.0 (赤紫色) ~ 5.4 (無色) ~ 6.0 (青色) であり、無色になったときを終点とする。

混合指示薬のつくり方; メチルレッド0.1gをエチルアルコール90mlに溶解し水を加えて100mlにしたものと、0.1%メチレンブルー水溶液を別別につくり、使用のつど2:1の割合で混合してカッ色ビンに移す。メチレンブルー水溶液はカッ色ビンに貯えなければならない。

注9) 中和した過酸化水素水(1%)は安定性がなくなり、PHの変化、過酸化水素の分解などの現象を起す。(「付」吸収液の安定性について参照)

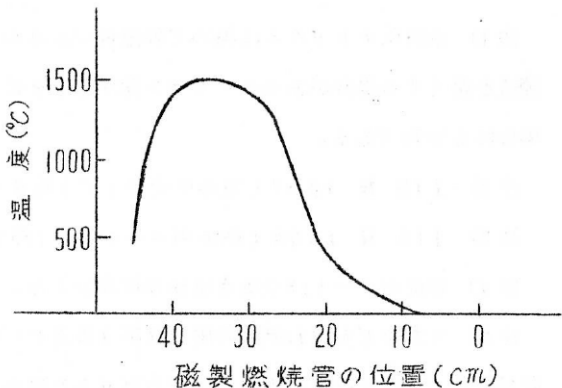
注10) 以下燃焼が終了するまで常に空気の吸引を行なう。

注11) 定量前には必ず気密試験を行ない、とくにガラスキャップのすり合せ部の気密に注意する。またガラスキャップ球部入口の温度は300℃以上であるようにしなければならない。

注12) 試料はポートの前方に長さ約10mmに盛るようにし、試料が規定の温度範囲内にあるようにする。遊離イオウのとくに多い試料のときは試料のはかりとりを0.1gとし同量の石英粉でおおい、急激な揮散による不完全燃焼と試料の飛散などを防止する。

注13) あらかじめ使用する電気炉の温度分布をはかり、ポートソウ入棒の長さと呼熱部および中央部との距離の関係を明らかにし、目的の温度の位置

第2図 電気炉温度分布曲線の一例



にポートを移動させることが出来るようにしておく。

注 14) このさい吸収ビン内に残っている白煙はイオウ定量値に影響しない。

注 15) 操作中ガラスキャップに昇華イオウが付着した場合は再分析しなければならない
また炭酸塩を多量に含む試料の場合は吸収液に溶解した炭酸が滴定に影響をおよぼすこ
ともあるので、一度煮沸してから滴定を行なうと終点が明瞭となる。

2.1.5 参考試料

不純物の影響に関する実験について JIS 解説より抜すいして記載する。

(1) ヒ素を含有する場合

実験 1 試料：精製イオウ（純度 99.89%）

0.1g に SiO_2 0.2g 添加

亜ヒ酸；純度 99.98%

燃焼温度；1100℃

ヒ素添加実験結果（精製イオウ）

亜ヒ酸添加量 (g)		0.0258	0.0137	0.0061	0.0026
ヒ素含有量 (%)		5.98	3.32	1.50	0.66
イオウ含有量 (%)	計算値	3.066	3.184	3.263	3.302
	実測値	3.091	3.197	3.266	3.298
差 (実測値 - 計算値)		+0.25	+0.13	+0.03	-0.04

実験 2 試料；硫化砒 (As 6.9% 含有)

燃焼温度；1100℃

ヒ素添加実験結果 (硫化砒)

実験番号	分析法	重量法 S (%)	燃焼法 S (%)
	1		4.219 4.205
2		4.208 4.210	4.226 4.234
3		4.216 4.208	4.234 4.248
平均		4.211	4.234

イオウ定量におよぼすヒ素の影響は、実験1に示すとおり、その添加量が少量の場合はほとんど無視できるが、添加量の増大とともに影響が大きくなる。実験2の硫化鉍についても結果は若干高値を示しているので、ヒ素の許容限度は1%以下におさめる方が安全である。ヒ素を含有する試料は燃焼によって白色粉末状のものがキャップに付着し、第1吸収ビンにも浮遊してくるから、これによってヒ素の存在を知ることができる。

b) バリウムを含有する場合

実験1 試料；0.2g

燃焼温度；1250℃

バリウム添加実験結果 (その1)

実験 番号	BaBO ₃ 添加量 (g)	Ba含有率 (%)	SiO ₂ 添加量 (g)	BaSO ₄ 添加物のS(%)		実測値 ——(%) 計算値
				計算値	実測値	
1	0	0	0	—	4598	—
2	0.01	2.80	0	4439	4408	993
3	0.01	2.80	0.02	4439	4409	993
4	0.03	7.68	0	4176	4101	982
5	0.03	7.68	0.03	4176	4106	983

実験2 試料；0.2g

燃焼温度；1250℃

バリウム添加実験結果 (その2)

実験 番号	BaSO ₄ 添加量 (g)	Ba含有率 (%)	SiO ₂ 添加量 (g)	BaSO ₄ 添加物のS(%)		実測値 ——(%) 計算値
				計算値	実測値	
1	0	0	0	—	3483	—
2	0.0091	2.56	0	3391	3374	995
3	0.0091	2.56	0.006	3391	3381	997
4	0.0152	4.16	0	3319	3289	991
5	0.0152	4.16	0.01	3319	3303	995

実験1,2に示す通りBaSO₄含有量が増すに従ってそのイオウ分析値に与える影響は増大する傾向があり、Baとして約3%から無視できなくなるようである。ケイ酸を加え

た場合には分解率は幾分上昇する。

(c) 石こうを含有する場合

実験1 無水石こう添加量；試料0.200gに対し0.020g

石こう添加実験結果 (その1)

燃 焼 温 度 (℃)	石 考 5 添 加 物 の S (%)		実 測 値 — 計 算 値 (%)
	計 算 値	実 測 値	
1150	45.00	44.56	99.0
1250	45.04	44.96	99.9
1300	45.01	44.94	99.6

実験2 燃焼温度；1250℃

石こう添加実験結果 (その2)

石 考 5 添 加 率 (%)	石 考 5 添 加 物 の S (%)		実 測 値 — 計 算 値 (%)
	計 算 値	実 測 値	
0	—	47.64	—
1	47.85	47.25	99.8
3	46.77	46.70	99.9
5	46.19	46.23	100.1

実験1,2から明らかなように、燃焼温度が1250℃以上ならば不純物として混在する程度の石こうは充分に分解する。但し石こうのSO₃を求める場合には試料にしばしば硫化鉱が混在している恐れがあるので、燃焼法によると全イオウが定量されプラスの誤差を与えるから注意を要する。

「付」 吸収液の安定性について

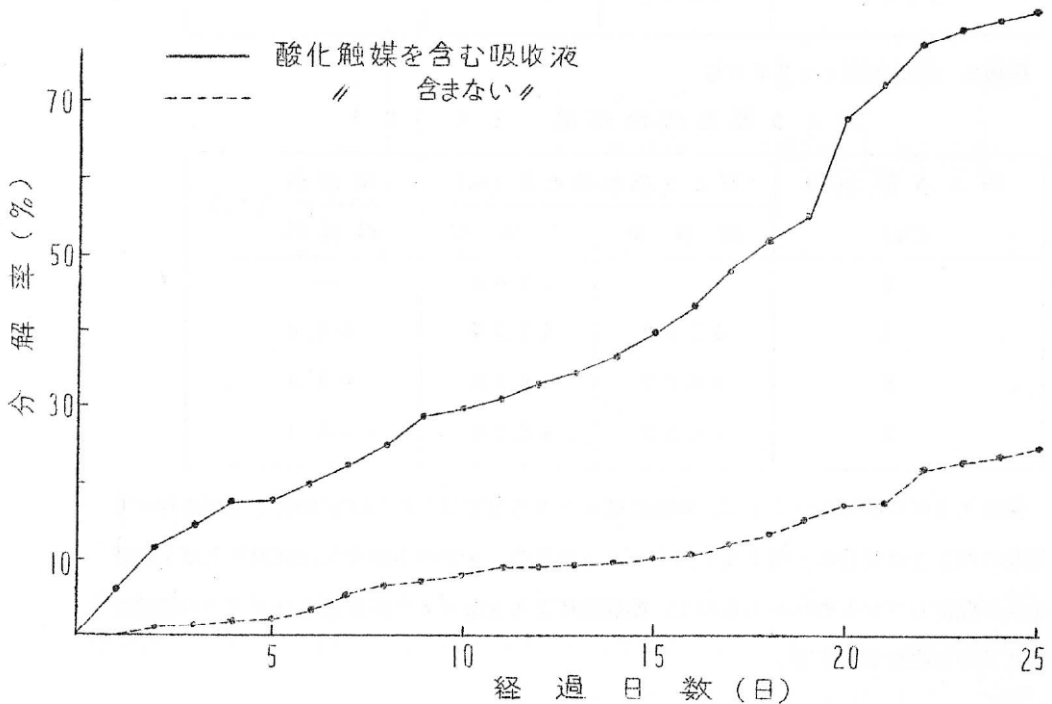
イオウ燃焼定量法における過酸化水素水(1%)吸収液について当研究室で実際に使用した結果、調製後放置することによりpH値の変化、過酸化水素の分解などの現象が見受けられた。JIS M 8122(1959)によれば吸収液は使用のつど調製されるので問題ないが、実際には多量に調製し貯蔵しておく場合もあるので吸収液の安定性について検討を行った。

(a) 吸収液の分解について

通常過酸化水素水(30%)には安定剤として硫酸、リン酸、多価アルコール、フェノール類などを含んでいるが、燃焼法のように遊離酸の存在が定量値に影響を与える場合にはあらかじめ中和しておかねばならない。遊離酸を中和したのちの中性過酸化水素水はやや不安定となり、酸化触媒である塩化第二銅溶液(0.001%)を添加した場合には分解がさらに顕著となる。中性過酸化水素水(1%)に酸化触媒を添加した場合と、添加しない場合の分解状況を調べた結果を第3図に示す。なお吸収液は調製後カッビンに保存し、サ

第3図 中性過酸化水素水(1%)吸収液の分解曲線

実験期間 33.8.21 ~ 9.14

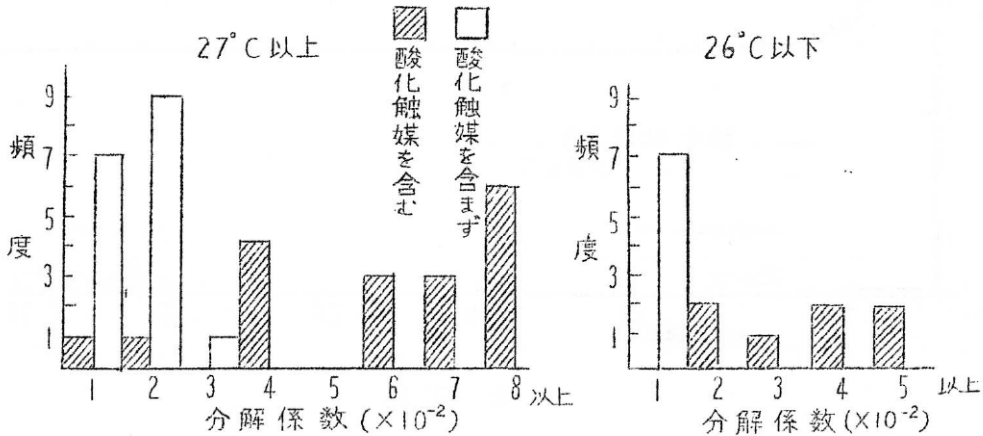


ンプリング時には2~8回かきまぜを行なった。また過酸化水素含有量は吸収液5mlをとり $N/10$ 過マンガン酸カリウム標準液滴定法によって定量した。

この結果酸化触媒を含む吸収液は非常に速やかに分解が進行し、25日後には1%溶液が0.18%溶液になってしまふ。酸化触媒を含まない吸収液は1%溶液から0.75%溶液になったに過ぎず分解率は前者の約 $1/3$ 以下である。

つぎに第3図の曲線より過酸化水素濃度の分解係数（1日当りの分解率）を計算し温度との関係についての検討を行った。温度は毎サンプリング時に測定して1日の平均温度と見なし、便宜的に27℃以上と26℃以下に分けてヒストグラムを作成した。第4図に示す。ただし分解係数は $[\times 10^{-2}]$ で表わしてある。

第4図 分解係数と温度との関係

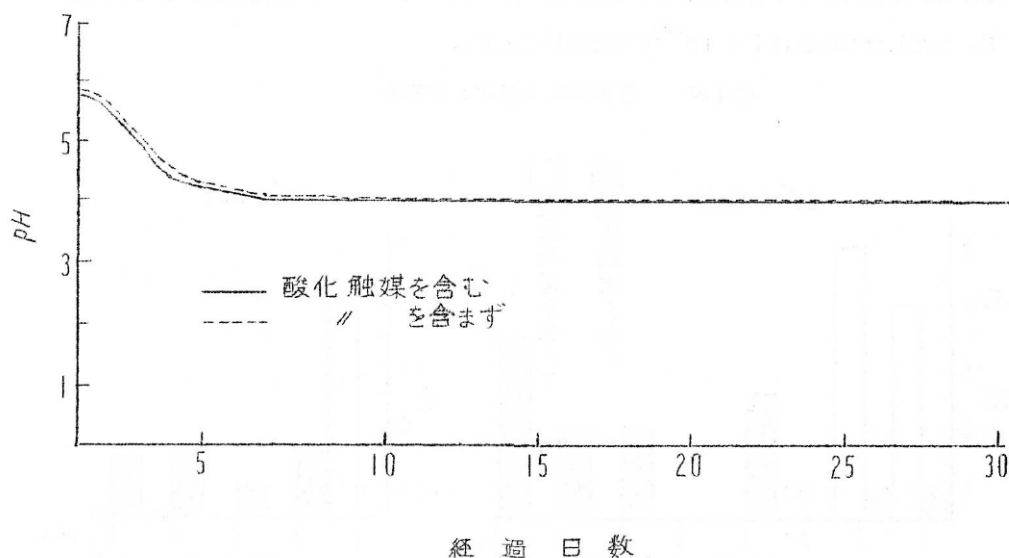


このヒストグラムよりまず酸化触媒を含む吸収液についてみると27℃以上の場合は分解係数5以上の頻度が3以上の頻度の約2倍、さらに3を含めた場合すなわち分解係数3以上の頻度は27℃以上における頻度小計の約90%弱に相当する。これを26℃以下の場合の分解係数4以下の頻度と27℃以上の分解係数5以上の頻度と比較した場合、全体の頻度合計よりみて前者は28%、後者は48%であり高温時に分解が促進されることが知られる。酸化触媒を含まない吸収液の場合には26℃以下における分解係数1以上の頻度はゼロであるが27℃においては分解係数1以上の頻度が約60%でこの場合も高温時において分解が促進されることは否定できない事実である。

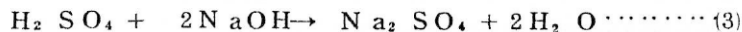
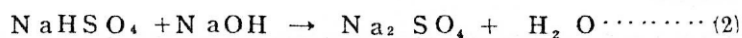
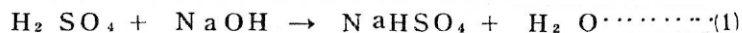
(b) 吸収液のPH変化

過酸化水素水（1%）をアルカリで中和した吸収液に酸化触媒を添加した場合と、しない場合のPHの変化を調べた結果を第5図に示す。

第 5 図 中性過酸化水素水 (1 %) 吸収液の pH 変化曲線



この結果酸化触媒を含む場合も含まない場合も当初の pH 5.70 ~ 5.75 より漸次低下し 4.00 ± 0.05 にいたって一定値となっている。本実験に使用した過酸化水素水 (30 %) の安定剤として含まれる遊離酸は硫酸およびリン酸であったので (定性試験の結果) これを定量し過酸化水素水 (30 %) 50 ml 中に硫酸 33.87 mg (硫酸バリウムとして重量法) , リン酸 8.66 mg (リンモリブデン酸アンモニウムとしてアルカリメトリー) を含んでいることがわかった。また過酸化水素水 (30 %) 50 ml にメチルレッドを指示薬として $N/10$ 水酸化ナトリウム標準液 (f ; 1.1312) で滴定すると、その使用量は 4.10 ml でこれは NaOH 18.55 mg が中和に用いられたことになる。

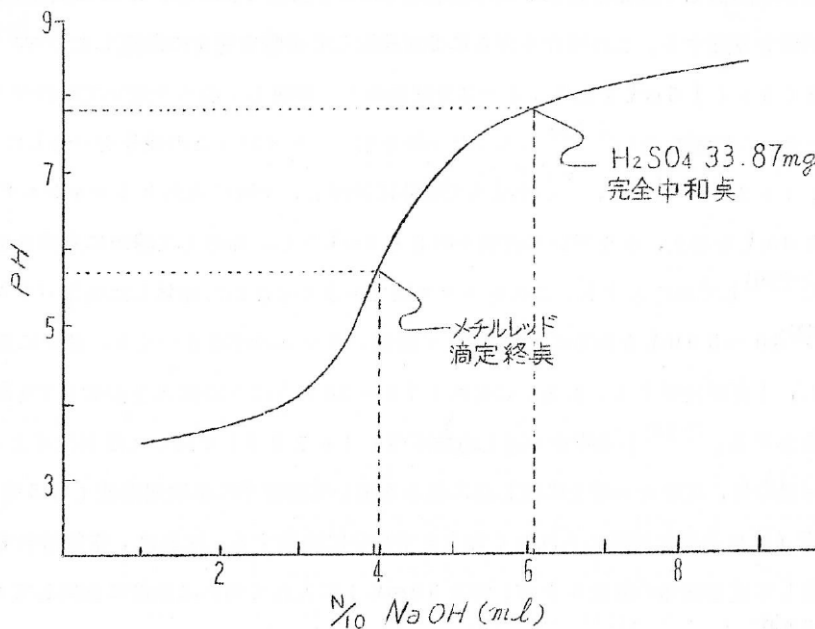


硫酸と水酸化ナトリウムの反応が(3)に該当する中和反応であるならば、重量法で求めた硫酸 33.87 mg を中和するに必要な水酸化ナトリウムの量は 27.63 mg でなければならず、滴定で用いた 18.55 mg の水酸化ナトリウムでは 67% が反応したに過ぎなくなる。また(1)の中和反応のみであるならば水酸化ナトリウムは 13.81 mg でよく 18.55 mg だと 130

以上反応したことになり、結局(1)の反応は完全に進行し、それより過剰の水酸化ナトリウム 4.74mg が(2)の反応を行なっているものと考えられるので、過酸化水素水(30%) 5.0ml を $N/10$ 水酸化ナトリウム標準液 (f; 1.1312) 4.10ml で中和すると Na_2SO_4 1.687mg と NaHSO_4 2.721mg (Na^+ の比率は 1 : 0.95) とが生成している状態であろうと思われる。

さて pH の低下する原因はあまりはっきりしないが、水酸化ナトリウムでの中和を電位滴定によりその滴定曲線を描くと第 6 図の通りで、この曲線より判断してリン酸はこの反応に参与しておらず、また硫酸 3.84mg を完全に Na_2SO_4 にするに必要な NaOH 量を加えた吸収液は pH 7.8 でこれは時間の経過によって pH 値が変化しない事実などからして残存する NaHSO_4 と H_2O_2 の作用により何んらかの形で水素イオンが放出されているのではないかと考えられる。

第 6 図 H_2O_2 (30%) 5.0ml の $N/10$ NaOH 中和滴定曲線



なおメチルレッド指示薬の過酸化水素水中の変色域は通常の pH 4.2 (赤色) ~ 6.4 (黄色) よりやや異って pH 5.1 (赤色) ~ 5.7 (黄色) であった。

2.2 重量法

2.2.1 一般硫化鉍

(1) 要旨 試料を塩素酸カリウムと硝酸で分解して蒸発乾固したのち、塩酸添加と蒸発

乾固を繰り返して硝酸を駆逐し、塩酸ヒドロキシルアミン溶液を用いて鉄を還元し、微塩酸性溶液に塩化バリウム溶液を加えて硫酸バリウムを沈殿させて口別し、その重量をはかりイオウを定量する。

(2) 試薬

塩酸ヒドロキシルアミン溶液：塩酸ヒドロキシルアミン 20 g と塩化アンモニウム 100 g とを水 1000 ml に溶解する。

塩化バリウム溶液：塩化バリウム 50 g を水に溶解して 500 ml にし、1 夜間放置後口過する。

硝酸銀溶液 (0.5%)

(3) 操作 試料^{注16)}をビーカー(容量 300 ml)にはかりとり、微粉状塩素酸カリウム 3 ~ 5 g と水少量とを加え、十分にふりまぜてでい状とし、硝酸 20 ~ 30 ml を追加して時計ザラでおおい、室温に約 2 時間静置して分解させる。^{注17)}

これを徐徐に加熱して蒸発乾固させ放冷後塩酸 5 ml を加えて加熱し、ふたたび蒸発乾固させて硝酸を駆逐する。この操作をさらに 2 回繰返して硝酸を完全に駆逐したのち、^{注18)}最後に塩酸 (1 + 1) 5 ml を加えて 2 ~ 3 分間加熱して溶解し、温水を用いて時計ザラおよびビーカーの内壁を洗い^{注19)}ちみつな口紙を用いてケイ酸などの残分を口過したのち塩酸 (1 + 200) で 3 回、ついで温水で十分に洗浄し、口液に塩酸ヒドロキシルアミン溶液 20 ml を加え、水を用いて液量を約 300 ml とし、加熱して静かに煮沸させ、鉄塩を還元^{注20)}して無色とする。これをガラス棒でかきまぜながら加熱した塩化バリウム溶液^{注21)} 30 ~ 50 ml を徐徐に^{注22)}加えて硫酸バリウムの沈殿をつくり、静かに煮沸したのち、1 夜間放置する。あるいは温所 (70 ~ 90℃) に 2 時間以上静置して沈殿粒子を熟成させる。^{注23)}上澄液を口過し塩酸溶液 (1 + 200) を用いて傾斜法によって数回洗ったのち、沈殿を口紙上に流し込み温水を用いて洗液中に硝酸銀溶液 (0.5%) による塩素イオンの反応が認められなくなるまで十分に洗浄する。沈殿は、空気浴中で乾燥後注意して重量既知の磁器ルツボ (容量 30 ml) に入れて初めは徐徐に加熱して口紙を灰化^{注24)}したのち、電気炉 (700 ~ 800℃) に入れ約 30 分間加熱して、デンケーター中に放冷後その重量をはかり、イオウの含有率をつぎの式によって算出する。

$$\text{イオウ}(\%) = \frac{\text{硫酸バリウム重量}(g) \times 0.1374}{\text{試料}(g)} \times 100$$

全操作を通じて空実験を行ってイオウの含有率を補正することが必要である。

注16) 試料は、イオウ含有率に従ってつぎの原則で採取する。

イオウ含有率 (%)	試料採取量 (g)
50以上	0.2
10以上50未満	0.5
10未満	1.0以上

注17) 分解困難な試料は一夜静置して分解させる。この際もし遊離のイオウが析出したならば、新しく試料をとりなおし、塩素酸カリウムを加え、硝酸(1+1)を用い40~60ml加えて徐々に分解させる。

注18) 試料を分解して硫酸塩としたとき、硝酸が残っていると硫酸バリウムの沈殿を生成させるときに硝酸バリウムを共沈して、硫酸バリウムの沈殿中に混入し、後の温水洗浄のときに完全に除ききれないで残るおそれがあり、そのために高い分析値を得ることになるから、硝酸は完全に駆逐しておかなければならない。

注19) 試料中にセレンおよびテルルなどのように還元によって析出しやすい不純物を含んでいる場合は、酸分解後液量を100mlとしかきまぜながらアンモニア水(1+1)を加えて中和しさらに5~7mlを過剰に加えて煮沸し、水酸化鉄とともにセレン、テルルなどを完全に共沈させたのちろ過する。ろ紙上の沈殿を温水で数回洗浄し、沈殿を元のビーカーに洗い込んだのち少量の塩酸(1+1)を加え、加熱して水酸化鉄などを溶解させる。さらにアンモニア水(1+1)を加えて前記の操作を2回繰返して水酸化鉄などに吸着する硫酸イオンを完全に分離したのち、3回のろ液を合しメチルレッド溶液を指示薬として、塩酸(1+1)を加えて中和する。試料中に銅が存在するときはメチルレッド溶液を用いなくても銅イオンが変色した点をとればよい。さらに塩酸(1+1)5mlを過剰に加え水を用いて液量を約300mlとしたのち、以下本文によって硫酸バリウムの沈殿操作を行う。

注20) 硫酸バリウムは第二鉄を吸着する性質があるから、塩酸ヒドロキシルアミン溶液で第二鉄を第一鉄に完全に還元しておけば吸着されない。

注21) 沈殿剤としての塩化バリウムは濃厚溶液を一度に多量に加えてはいけぬ。硫酸バリウム、塩化バリウムその他のバリウム塩が混った沈殿が少量できるおそれがあるから

である。従って塩化バリウム溶液はあまり濃くない溶液とし、試料溶液をかきまぜながら少量ずつ、できるならば滴滴と加えて沈殿を作るのが望ましい。このようにすれば沈殿粒子も大きくなりやすい。

硫酸バリウムの沈殿粒子の大きさと溶解度との関係

BaSO ₄ 粒子の大きさ (mm)	水 1 兎に溶解する重量 (g)
0.0018 (煮沸状態で生成させた普通の状態)	0.0023
0.0001	0.0041
なお微粒子	0.0062

注 22) メスピペットのようなものを用いて塩化バリウム熱溶液を細流にして徐徐に加えるのがよい。

注 23) しばらく静置して沈殿が沈降したのちなお数滴の塩化バリウム溶液をビーカー内壁を伝わらせて加えてみる。新しい沈殿を生じないならば前に加えた沈殿剤の添加量は充分であったのである。新しく沈殿を生ずるようならば沈殿剤が不足なのであるからさらに追加せねばならない。

注 24) 硫酸バリウム沈殿を口紙とともに焼くときは $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$ の反応によって一部の硫酸バリウムが還元されるおそれがある。生じた硫化バリウムは空气中で加熱しても簡単には酸化され難い。それゆえ沈殿を口紙とともに焼くときは口紙の炭化によって生じた炭素がまだ残っているうちに温度を高くしすぎないよう注意しなければならぬ。鉄が吸着しているときは黄褐色を呈するからわかる。

2.2.2 鉛およびバリウムを含む鉱石

(1) 要旨 2.2.1(3)によって分解した塩酸溶液に塩化アンモニウムを加えて煮沸後ろ過し、ろ液は保存し、不溶解残分は強熱灰化後アルカリ合剤と混和して融解し、温浸後バリウムなどをこしわたる。ろ液を塩酸性として主液に合併し、アンモニア水と炭酸アンモニウムを用いて鉄、鉛などを沈殿させて分離し、以下2.2.1(3)に準じて操作する。

(2) 試薬 塩素酸カリウム 塩化アンモニウム

アルカリ合剤；無水炭酸ナトリウムと無水炭酸カリウムとを等重量混合物としたもの。

炭酸ナトリウム溶液 (2%) 炭酸アンモニウム溶液 (飽和) 塩化バリウム溶液 (2.2.1(2)参照) 硝酸銀溶液 (0.5%)

(3) 操作 2.2.1(3)によって分解して得た約100mlの塩酸溶液に塩化アンモニウム約5gを加えて加熱し5~10分間煮沸後こしわけ温水を用いて数回洗浄する。ロ液は蒸発して液量を減じたのち主液(A)は保存し、不溶性残分はロ紙のままニッケルルツボに入れて徐々に加熱し注意してロ紙を灰化後、アルカリ合剤3~5gを混和し、徐々に加熱して融解させる^{注25)}。少し放冷のち温水約100mlを入れたビーカーに移して加熱し、可溶性塩を溶解後こしわけ、温炭酸ナトリウム溶液(2%)を用いて十分に洗浄する。ロ液に塩酸を注意して加えて微酸性とし、蒸発して液量を減じたのち^{注26)}主液(A)に合併し、ふりまぜながらアンモニア水(1+1)を加えて中和し、さらに5~7mlを過剰に加え、炭酸アンモニウム溶液(飽和)10~20mlを注加して徐々に加熱し約30分間煮沸後こしわけする。鉄などの沈殿は元のビーカーに洗いおとし、塩酸を注加して溶解後前記の沈殿操作をさらに1~2回繰返したのち、ロ液を合し塩酸(1+1)で中和し、さらに過剰に5mlを加えこれをガラス棒でかきまぜながら加熱した塩化バリウム溶液30~50mlを徐々に加え以下2.2.1(3)に準じて操作する。

注25) 鉛、バリウムが共存すると硫酸イオンが硫酸鉛、硫酸バリウムとして沈殿しており、これをアルカリ融解し水で浸出すると硫酸イオンは全部溶液中に溶出する。鉛、バリウムは不溶解物になって沈殿している。



注26) ケイ酸が多いため硫酸バリウムを沈殿にケイ酸が混入するおそれがある場合には主液(A)に合併前に蒸発乾固と塩酸添加とを繰返したのちこしわけ、ケイ酸を完全に除去する。

2.2.3 タングステン、セッコウなどを多量に含む鉱石

(1) 要旨 試料をニッケルルツボに入れ、酸化性アルカリ合剤と融解し、温浸後こしわけ、塩酸を加えて蒸発乾固を数回行ったのち、塩酸酸性としてこしわけ、以下2.2.1(3)に準じて操作する。

(2) 試薬

酸化性アルカリ合剤；無水炭酸ナトリウム4量と硝酸カリウム1量とを十分に混和する。
炭酸ナトリウム溶液(2%) 塩化バリウム溶液(2.2.1(2)参照)

(3) 操作 試料0.5gをニッケルルツボにはかりとり酸化性アルカリ合剤約5gを加えて混和したのちルツボを軽く卓上に打ちあて、さらに合剤1~2gを散布しておおい初め

注 27)

は徐徐に加熱し、しだいに温度を上げて強熱し完全に融解させる。内容物は少し放冷したのち温水約 100 ml を入れたビーカーに移して加温し、可溶性塩を溶解させたのちこしわけ炭酸ナトリウム温溶液 (2%) を用いて十分に洗浄する。ロ液に塩酸約 5 ml を注意して加えて酸性とし、加熱して炭酸ガスを追出し、静かに蒸発乾固させる。塩酸約 5 ml を加え、蒸発乾固の操作をさらに 2 回繰返して硝酸を完全に追出す。塩酸 (1+1) 5 ml と温水 100~150 ml とを用いて塩類を溶解し析出したケイ酸などをこしわけたのち水洗し、液量を約 300 ml とする。以下 2.1.3 に準じて操作を行う。

注 27) 融解に要する加熱時間は通常 15~20 分である。

2.3 遊離イオウの定量法

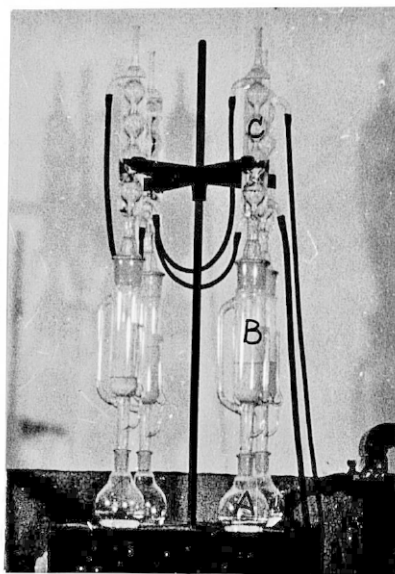
2.3.1 抽出法

(1) 要旨 ソックスレー抽出装置を用いて、試料中の遊離イオウを二硫化炭素に抽出したのち、二硫化炭素を揮発させ残分の重量をはかって定量する。

(2) 装置 ソックスレー抽出装置を第 7 図に示す。

(3) 試薬 二硫化炭素

(4) 操作 試料 1 g を円筒ロ紙にはかりとり、ソックスレー抽出装置 B 中に円筒ロ紙を入れ、つぎにフラスコ A を清浄にし乾燥したのち、デシケーターに入れ約 40 分ののち、この重量をはかる(a)。これに二硫化炭素約 50 ml を入れ、水流冷却器 C と B および A を連結して A の下部を小さい丸型湯煎上この湯煎を加熱して二硫化炭素を沸騰させる。C において冷却された二硫化炭素は B 中の円筒ロ紙内に滴下して試料中の遊離イオウを溶解してふたたびフラスコ A 内に逆



流して返る。このとき硫酸塩イオウ、硫化物イオウなどは二硫化炭素に抽出されない。二硫化炭素の循環を 5~6 回行なって、十分にイオウを抽出したのち装置の C と B をとりはずし、フラスコ A に蛇管冷却器を取付けて A 内の二硫化炭素を蒸発し乾固させたのちフラスコ A をとりはずしてデシケーター中に入れ約 40 分ののちに重量をはかり(b) その増量を

以って遊離イオウの量とする。

$$\text{遊離イオウ(\%)} = \frac{b - a (\text{g})}{\text{試料} (\text{g})} \times 100$$

2.3.2 容量法

(1) 要旨 試料に亜硫酸ナトリウムを加えて反応させ、遊離イオウをチオ硫酸ナトリウムとし、ホルマリンおよび酢酸を加えたのち、澱粉を指示薬としてヨウ素標準溶液を用いて滴定し、イオウを定量する。

(2) 試薬 亜硫酸ナトリウム パラフィン ホルマリン(約40%) 酢酸(20%)
澱粉溶液(1%) $N/10$ ヨウ素標準溶液

(3) 操作 試料0.5g^{注28)}を三角フラスコ(容量300ml)にはかりとり、これに亜硫酸ナトリウム約3gと水40mlを加え、さらにパラフィン約0.5g^{注29)}を加えたのち、還流冷却器を付けて突沸しないように注意して加熱し、完全に反応させ^{注30)}遊離イオウとチオ硫酸ナトリウムとする。溶液を冷却し、還流冷却器をとりはずし、これにホルマリン(約40%)40mlを加えたのち、酢酸(20%)約10mlおよび澱粉溶液約1mlを加えて $N/10$ ヨウ素標準溶液を用いて滴定し、全操作を通じて空実験を行い次の式によりイオウを算出する。

$$\text{遊離イオウ(\%)} = \frac{0.03206 \text{g} \times f \times \{ N/10 \text{ヨウ素標準溶液使用量(ml)} - \text{空実験値(ml)} \}}{\text{試料} (\text{g})} \times 100$$

注28) 遊離イオウが0.2g以下となるよう試料採取量を加減する。

注29) パラフィンは融点が52℃程度のものを使用する。パラフィン使用量が多すぎるときは分析結果は低くなる。

注30) この際不溶解の遊離イオウがフラスコの壁または液面にある場合は加熱中ときどきふりまぜて上澄に遊離イオウが認められなくなるまで充分に溶解させる。この反応には通常2時間を要する。

参 考 文 献

JIS M 8122-1959 鉱石中のイオウ分析方法

日本学術振興会編；鉄鋼迅速分析法付解説 (1956) (丸善)

三井、門屋、桐山；金属誌 7 34 (1943)

硫酸協会関東地区分析分科会；硫酸 6 436 (1953)

“ “ 7 1 (1954)

“ “ 7 121 (1954)

日科技連サンプリング研究会；BSR 16 125

平野四藏；工業分析化学実験上 (1959) 共立出版

