

化学課資料  
143

No 31

# 鉍石中のタンゲステン分析法

地質調査所技術部化学課

昭和39年12月



# 鉍石中のタングステン分析法

磯 野 清

地質調査所技術部化学課

昭和39年12月

# 目 次

1. 総 論 .....	1
2. 分析方法 .....	1
2.1 融解法 .....	1
2.2 酸分解法 .....	4
2.3 吸光光度法— $W O_3$ 1%以下の場合— .....	5
2.4 吸光光度法— $W O_3$ 1%以上の場合— .....	7
備考—吸光光度法における共存不純物の影響について .....	
3. 研究資料 .....	8
3.1 微量タングステンの定量法について .....	8
3.2 吸光光度法(チオシアン酸塩法)における妨害元素 $M o, V, C u$ の影響について .....	13
参 考 文 献 .....	15

# 1. 総 論

タングステン鈹の定量法には精度のよい容量法がなく、一般に吸着試薬シンコニンを用いる重量法が標準法として普及され、J I S法にも取り入れられている。その他重量法にはタングステン酸水銀として沈殿させる方法などもある。しかし重量法は1%以下の微量タングステンの場合には、溶解度などの関係からバラツキが大きいので、このような場合は吸光光度法が優れている。

吸光光度法にはタングステン(W)とチオシアン酸との呈色あるいはジチオールとの青色錯塩を酢酸エチルなどに抽出して行なう方法などがしばしば用いられている。

著者はかつてチオシアン酸塩による吸光光度法を検討し、これとシンコニンによる重量法を比較した結果、重量法は0.5%以下の $W O_3$ ではバラツキが大きく、吸光光度法は再現性のきわめてよいことを認めた。なおチオシアン酸塩法は $W O_3$  0.005~1%の微量鈹石の定量に適し注意して操作を行えば、 $W O_3$  5~10%位まで正確な値が迅速に得られることを実証した。

本分析法では、シンコニンによる重量法とチオシアン酸塩法による吸光光度法について述べる。

重量法は試料の性質などによつて、つぎのいずれかの方法を用いる。

- (1) 融解法 この方法は、一般タングステン鈹試料に用いる。
- (2) 酸分解法 この方法は、灰重石のような酸に分解しやすい試料に用いる。

なお重量法の操作は、ほとんどJ I S法であるが、著者はその記述を単位操作式記述法に改め、また試薬の項目を追加したものである。

吸光光度法については、従来のチオシアン酸塩法を鈹石の分解法と発色条件について改良を加えた西田法<sup>文献3)</sup>に準拠したものである。

つぎに研究資料として、著者の検討した吸光光度法の妨害元素に関する実験結果および吸光光度法と重量法の比較実験などについて記す。

## 2. 分析 方 法

### 2.1 融 解 法

#### 2.1.1 要 旨

試料を炭酸カリウムおよび過酸化ナトリウムとともに融解し、温浸後塩酸を加えて酸性とし、さらに過酸化水素水を加え蒸発する。これにシンコニン溶液を加え、タングステンを沈殿させてこしわけたのち、灰化してフッ化水素酸処理を行ない、不純三酸化タングステン量をもとめる。これをピロ硫酸カリウムとともに融解し、以下鉄などの不純分を定量し、この量を不純三酸化タングステン量から減じて純三酸化タングステン量を算出する。

### 2.1.2 試 薬

i) 炭酸カリウムあるいは炭酸ナトリウム。 ii) 過酸化ナトリウム。 iii) 塩酸  
IV) 過酸化水素水(3%)。 V) シンコニン溶液：シンコニンまたは塩酸シンコニン  
1.25gを塩酸(1+1)1ℓに溶解してつくる。ただし、シンコニンまたは塩酸シンコニ  
ンの代わりにタングステンを沈殿し得るアルカロイドの適量を用いることができる。  
VI) シンコニン希溶液：シンコニン希溶液はシンコニン溶液30mlに塩酸30mlを加え、水を用いて  
1ℓとする。 VII) 硫酸(1+1)。 VIII) フッ化水素酸。 IX) ピロ硫酸カリウム。  
X) 炭酸アンモニウム溶液(約15%)。 XI) 酒石酸。 XII) 硫酸第二鉄溶液：硫酸  
第二鉄80gを硫酸(1+4)1ℓに溶解する。 XIII) チオシアン酸カリウム溶液(5%)  
XIV) 塩化第一スズ溶液：塩化第一スズ350gを塩酸(1+1)200mlに 加温溶解し、  
水を用いて1ℓとし、金属スズの少量を加え、密セシて保存する。

### 2.1.3 操 作

- (1) 試料0.5~1gをニッケルルツボまたは鉄ルツボ(容量30~50ml)にはかりとる。
- (2) 炭酸カリウムまたは炭酸ナトリウム3~5gと過酸化ナトリウム3~5gとを加え、よくかき混ぜたのち、ルツボを軽く卓上に打ちあててちみつとし、さらに少量の過酸化ナトリウムでおおい、徐熱して融解する。
- (3) 少し放冷後、融塊はルツボとともに水約150mlを入れたビーカー(容量400ml)中に移し入れ、すみやかに時計ザラでおおい、常法によつて温浸したのち、ルツボは水を用いて洗いながら取り去る。
- (4) これに塩酸を徐々に加えて微酸性としたのち、過剰にこの10mlと過酸化水素水(3%)約5mlとを加え、加熱して蒸発し<sup>注1)</sup>、塩化ナトリウムの結晶が析出しはじめたときシンコニン溶液約5mlを加え、よくかき混ぜる。
- (5) つぎにシンコニン希溶液を用いて300mlにうすめ、3~4時間温所に放置したのち、放冷して沈殿を熟成させる。

(6) 上澄液はちみつな口紙を用いてこしわけ、沈殿はなるべく少量のシンコニン希溶液を用いて2~3回傾斜法を行なつたのち口紙上にうつす。ビーカーに付着した沈殿はゴム付ガラス棒でこすり落とし、口紙上に洗い入れ、シンコニン希溶液でじゆうぶんに洗浄する。

(7) 沈殿は口紙のまま、あらかじめはかつた白金ザラ(容量30 ml)に移し入れる。ビーカーの壁に固着して残つたタングステンの沈殿は、アンモニア水でうるおした口紙片を用いてふきとり、前の白金ザラに移し入れ、主沈殿と合併する。

(8) 沈殿は約100℃で乾燥後できるだけ低温で灰化し、次第に温度を高め、じゆうぶんに空気と接触させて750℃以下で強熱したのち放冷する。

(9) これに硫酸(1+1)1~2滴とフッ化水素酸1~2 ml とを加え、常法<sup>注2)</sup>によつてケイ酸を除去したのち、注意して700~750℃で加熱し、デシケーター内に放冷後不純タングステンの重量をはかり、これをAとする。

(10) これに約10倍量のピロ硫酸カリウムを加えて融解し、放冷後温炭酸アンモニウム溶液(約15%)約100 ml を入れたビーカー(容量200 ml)に移し入れ、温浸後鉄などをこしわけ、温水を用いてじゆうぶんに洗浄し、ロ液および洗液は保存する。

(11) 鉄などの沈殿は口紙とともにもとの白金ザラに移し入れ、乾燥後強熱して灰化し、デシケーター内に放冷後、鉄などの重量をはかり、これをBとする。

(12) まえに保存したロ液など<sup>注3)</sup>は250 ml の分液漏斗に移し入れ、酒石酸1 gを加え振りまぜて溶解し、硫酸(1+1)で中和したのち微酸性とし、硫酸第二鉄溶液2.5 ml とチオシアン酸カリウム溶液(5%)5 ml とを順次に加えて振りまぜる。

(13) これに塩化第一スズ溶液20~30 ml を加え、じゆうぶん振りまぜて発色<sup>注4)</sup>させる。

(14) 溶液を15℃に保ちエーテルを正確に50 ml 加え、約1分間振りまぜて、モリブデンを抽出する。

(15) 水溶液層は捨て、有機層は少量の脱脂綿を用いてこしわけたのち、その適量を光度計のセルに移し、ただちに波長460 mμ 付近の吸光度を測る。

(16) あらかじめ作成してある検量線<sup>注5)</sup>から三酸化モリブデン量を求め、これをCとし、三酸化タングステンの含有率をつぎの式によつて算出する。

$$\text{三酸化タングステン( \% )} = \frac{A(g) - [B(g) + C(g)]}{\text{試料}(g)} \times 100$$

注1) 試料中に比較的多量のケイ酸を含有するときは、コロイド状ケイ酸が析出してつ

ぎの口過操作が困難となるから、このさい注意して蒸発乾固し、無水ケイ酸として放冷後、塩酸 10 ml および熱水を加えて可溶性塩類を溶解したのち加熱して蒸発し、塩化ナトリウムの結晶が析出しはじめたとき、シンコニン溶液約 5 ml を加え、以下本文に従って操作する。

注 2) 三酸化タングステンおよびケイ酸の量が多い場合は沈殿物を水で潤し、ガラス棒でよくすりつぶしたのち硫酸 (1+1) 2 滴、フッ化水素酸 3~5 ml を加えて処理し、完全にケイ酸を除去する。

注 3) 鉍石中にモリブデンを含有しないときは、つぎの吸光度測定の手操作をばぶくことができる。

注 4) このさい第二鉄によつて赤カッ色を呈するが、しばらく放置してこの色を消失させたのち、以下の操作を行なうものとする。

注 5) 検量線の作成 酒石酸 10 g と硫酸第二鉄 20 g を硫酸 (1+4) 500 ml に溶解し、その 50 ml を数個分取する。つぎに硫酸 (1+1) と標準モリブデン溶液〔モリブデン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{M}_07 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  1.23 g を適量の水に溶解し 1 l とする。この溶液の 1 ml 中には 1 mg の三酸化モリブデンを含有するが、使用のさい水で正しく 10 倍にうすめて使用する〕の各種液量 (0~0.4 mg) を加えて本文に準じてチオンアン酸カリウム溶液添加以後の操作を行なつて吸光度を測定し、モリブデン量と吸光度との関係線を作成して検量線とする。

## 2.2 酸分解法

### 2.2.1 要 旨

試料を塩酸とともに加熱分解したのち、硝酸を加え蒸発してシラップ状とし、温塩酸溶液を用いてうすめ、シンコニン溶液を加えてタングステンを沈殿させ、2.1 に準じてタングステンを定量する。

### 2.2.2 試 薬

i) 塩酸および塩酸 (1+50)。 ii) 硝酸。 iii) 2.1.2 試薬 iv) 以下参照

### 2.2.3 操 作

(1) 試料 0.5~1 g をビーカー (容量 300 ml) にはかりとり、時計ザラでおおい、塩酸約 50 ml を加え、湯浴上で加温して分解する。

(2) つぎに硝酸約 10 ml を加え、激しい反応が終われば時計ザラを洗い去り、蒸発して

シラップ状としたのち温塩酸(1+50)150 mlを加えてうすめ、シンコニン溶液約5 mlを加えてよくかきまぜ、3~4時間温所に放置したのち放冷して沈殿を熟成させる。

(3) 以下の操作は2.1.3(6)以下に準じて行ない、タングステンを定量する。

## 2.3 吸光光度法— $WO_3$ 1%以下の場合(適用範囲0.005~1%)—

### 2.3.1 要 旨

試料にリン酸、塩酸、硫酸、硝酸を加え、硫酸白煙の発生まで熱して完全に溶解したのち、残液をこしわけ口液はふたたび硫酸白煙の発生まで熱したのち、水で一定量とする。これに塩酸、塩化第一スズ、チオシアン酸カリウム溶液を加えて、チオシアン酸錯塩の黄色を発色させ、吸光度を測定してタングステンを定量する。

### 2.3.2 試 薬

i) リン酸。 ii) 塩酸。 iii) 硫酸(1+1)。 iv) 硝酸。 v) 塩化第一スズ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ )。 vi) チオシアン酸カリウム溶液(10%)。 vii) タングステン標準溶液の調製：タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) 1.423 gを水に溶解し、正確に1 lとする(1 ml = 1  $\mu$ g  $WO_3$ )。この溶液を使用時10倍にうすめタングステン標準希溶液とする(1 ml = 0.1 mg  $WO_3$ )

### 2.3.3 操 作

(1) 試料0.2~2 gをタングステン含有量に応じて<sup>注1)</sup>正確にビーカー(100 ml 低型)にはかりとる。

(2) これにリン酸2 ml、塩酸(1+1)10 ml、硫酸(1+1)20 ml、硝酸5 mlを加え加熱溶解し、引き続き加熱して硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する<sup>注2)</sup>。

(3) 冷後水約25 mlを加えてうすめ、可溶性塩をとかしたのち、こしわけ水で洗浄する<sup>注3)</sup>。

(4) 口液はふたたび加熱蒸発して硫酸の白煙を発生させる。

(5) 冷却後水8~10 mlを加えて溶解し、つぎに塩酸20 ml、塩化第一スズ2~3 gを加えふりまぜて溶解し5~10分間放置して還元する。

(6) これに水約5 ml、チオシアン酸カリウム溶液(10%)10 mlを加えてふりまぜ、5~10分間冷水に浸して完全に黄色を発色させたのち、100 mlのメスフラスコにうつし約90 mlに水でうすめてふりまぜ、このさい多少発熱するので、ふたたび冷水で室温まで冷却したのち、水で定容としよくふりまぜる。

(7) 直ちに10 mmセルにうつし、水を対照液として420  $\mu$ 付近で吸光度を測定し、



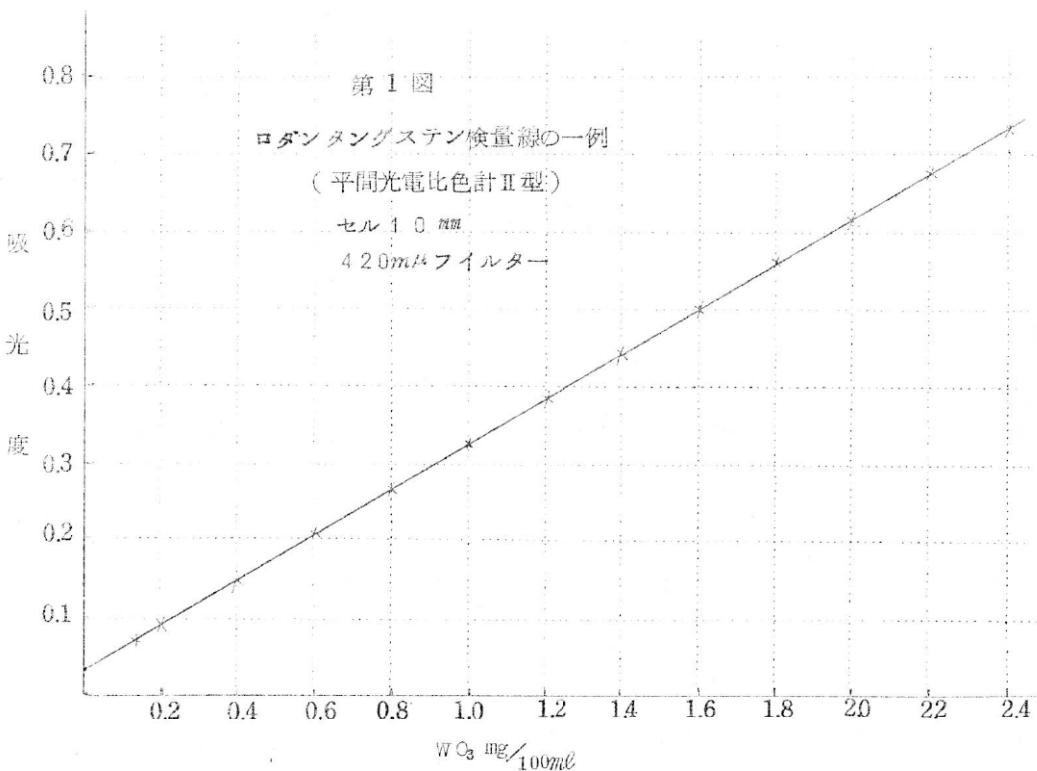
あらかじめ作成してある検量線<sup>注4)</sup>でタングステンを定量する。

注1) 試料は $W O_3$ として2mg以下となるようにはかりとる。

注2) 一般に5~10分間白煙を発生させるとじゆうぶんである。なお黒色の残サが残っている場合は、加熱をさらにつづけて溶解する。この操作で灰重石はもちろん、酸に難溶の鉄マン重石、フェロタングステンなども完全に溶解する。

注3) 試料にケイ酸塩が多いと、ろ過のさいろ紙を通過して、ろ液が混濁する場合がある。このような場合は、あらかじめケイ酸ナトリウムの少量を加えたのち試料を分解すると、ろ液が透明となる。

注4) 検量線の作成：タングステン標準希溶液(1ml = 0.1mg  $W O_3$ )を、それぞれ1ml ~ 2.0ml を正確に10.0ml ビーカーにとり、リン酸2ml および硫酸(1+1)2.0ml を加え、加熱蒸発して白煙の発生後、水約8ml、塩酸2.0ml、塩化第一スズ2.5gで還元、以下本文の操作に従い420m $\mu$ 付近で吸光度を測定して検量線を作成する。「付」原報によれば吸光度は14~20℃で全く変化がなかった。又1時間放置ののちも吸光度の変化がなかったという。



## 2.4 吸光光度法— $W O_3$ 1%以上の場合—

2.4.1 要 旨 (2.3.1 参照)

2.4.2 試 薬 (2.3.2 参照)

2.4.3 操 作

(1)  $W O_3$  含有量に応じて試料を0.3~0.5 g ( $W O_3$  50% 以上の場合0.34 gをとると、吸光度が測定誤差の極小付近にくるので便利)を正確にビーカー(100 ml 低型)にはかりとる。

(2) これにリン酸6~7 ml, 塩酸(1+1)10 ml, 硫酸(1+1)20 ml, 硝酸2~3 ml を加えて砂浴上に分解蒸発し、白煙が出はじめてからそれを5分間位つづけ、硝酸を追い出すとともに試料を完全に溶解する。いまだ黒色の残サが認められたならば、加熱をさらにつづけて溶解する。この操作で灰重石はもちろん、酸に難溶の鉄マン重石、フェロタングステンなどは完全に溶解する。

(3) 分解が終つたならばビーカーを砂浴よりとり放冷後、水約30 ml を加えて溶かし、発熱するので冷水で室温まで冷却したのち500 ml メスフラスコに口過し、水で充分洗い標線までうすめてふりまぜる(このさい残サはケイ酸、酸不溶解のケイ酸塩、また金があると紫色残サとなつて析出しロ液にタングステンのすべてが行く)。

(4) これより  $W O_3$  2 mg 以下になるようにピペットを用いてビーカー(100 ml)にはかりとる( $W O_3$  50%以上のときは、5 ml を正確に分取する)。

(5) これにリン酸2 ml, 硫酸(1+1)20 ml を加え砂浴上で加熱蒸発し、硫酸白煙を2~5分間つづける。

(6) 放冷後水8~10 ml を加えて溶解し、つぎに塩酸20 ml, 塩化鉍—スズ2~3 g を加え以下  $W O_3$  1%以下の場合〔2.3.3(6)以下〕と同様に操作する。

備 考

吸光光度法(チオンアン酸塩法)における共存不純物の影響について、西田の研究によれば文献3) づぎのように記されている。

不純物の影響

不純物は  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  の50 mg は全く影響しない。

$Mo$ ,  $Cu$ ,  $As$  の0.4 mg は吸光度の変化はない。しかし0.5~1.5 mg になると0.001~0.002の正の誤差を生じた。2.5 mg になると  $Mo$  はロダンモリブデンが完全に退色しないためか0.005~0.010の正の誤差をあたえ、 $Cu$ ,  $As$  はそれぞれロダン銅、金属

ヒ素の沈殿を生成して正の誤差をあたえた。

50%  $W O_3$  以上の高品位鉍では、この結果からみて3.4 mg 試料をとるのでMo, Cu, As は鉍石に10%位すなわち0.4 mg までは共存が差支えない。

低品位の $W O_3$  鉍は分析精度が3~5%でも充分許容されているので、Mo, Cu, Asの2.5 mgの共存は許される。

なお西田の前報<sup>文献2)</sup>によれば、共存元素の影響についてつぎのように記されてる。

#### 共存元素の影響

普通鉍石、金属に共存する元素を検討した。Na, K, Mg, Zn, Cd, Sn, Pb, S, Bi, Fe, Mn, Ti, Al は1~5 mg/ml に亘り影響がない。Ca, Sr, Ba は硫酸によつて沈殿することがあるが口別すれば影響ない。

Cuは $Cu(CNS)_2$ の黒色沈殿を生ずるので発色後口別すれば影響しない。

Ni, Crは10  $\gamma/ml$  以上になると高値を与える。

Coも50  $\gamma/ml$  程度では高値を与える。

MoはK CNSにより赤色を呈し影響するが50  $\gamma/ml$  位迄はW分析の様な $H_2SO_4$ , HClの条件の範囲で、10分後にほとんど褪色してしまう。そして吸光度において0.003程度高い値を示すに過ぎない。

$H_3PO_4$ は影響が少ない。あらかじめ共存していればWをリンタングステン酸として水に可溶性にする。多過ぎれば $H^+$ 濃度を高くし幾分K CNSを分解し易く、微少の影響がある事は前述した通りである。 $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ は除去を要す。

## 3. 研究資料

### 3.1 微量タングステンの定量法について

微量 $W O_3$  定量法については、重量法ではバラッキの多いことがしばしば経験されているが、著者はチオシアン酸塩法による吸光度法を用いつぎのような実験により比較検討を行ない、その原因を究明した。

#### 3.1.1 重量法による定量結果

$W O_3$ の微量含有を予想されるタングステン粗鉍6種(岐阜産、ケイ酸が多い)について、試料採取量を変えてシンコニンによる重量法を行なつたところ第1表の結果が得られた。処理操作の概略は、試料を白金サラにとり $H_2SO_4$ とHFで加熱してじゆうぶん白煙を発生させて $SiO_2$ を揮散させ、冷後水でうすめてピーカーにうつし入れ、これに $HNO_3$ の適量

を加え液量15 ml まで蒸発し、以下JIS M8128(1952)に従って定量した。

第1表(重量法の結果)

試料No	試料採取量		
	1 g	2 g	4 g
	W O <sub>3</sub> %	W O <sub>3</sub> %	W O <sub>3</sub> %
A	0.77	—	0.75 0.78※
B	0.38	—	0.43 0.46※
C	0.04 0.02	0.05 0.02	0.15 0.14 0.15※
D	0.03	—	0.046 0.02※
E	0.03	—	0.035 0.05※
F	0.02	—	0.015 0.03※

(※印は再沈殿操作を行なった結果)

考察：第1表でわかることは、試料の採取量によつて結果が著しく相違していることである。

### 3.1.2 吸光光度法による定量結果

前項と同じ試料についてチオシアン酸塩吸光光度法で定量した結果は第2表の通りである。

第2表(吸光光度法の結果)

試料No	試料採取量		
	0.25 g	0.5 g	1 g
	W O <sub>3</sub> %	W O <sub>3</sub> %	W O <sub>3</sub> %
A	0.78	—	0.79 0.77
B	0.50 0.49	0.46	—
C	—	0.20	0.19 0.20
D	—	0.08 0.08	0.08 0.08
E	—	0.09 0.09	0.08 0.08
F	—	0.02 0.02	0.01 0.01

考察：第2表により吸光光度法は、再現性がよく結果が一致している。これを第1表と比較すると重量法はAを除いては何れも低値である。

### 3.1.3 重量法と吸光光度法の結果の比較

第1表と第2表からW O<sub>3</sub> %の平均値を求め比較をわかり易くした結果はつきの第3表の

通りである。

考察：第3表により重量法は吸光光度法より何れも低値を示し，その差は $W O_3$  含量の微量になるほど著しいことがわかる。従つて差の大半は $W O_3$  の溶解度を意味するものと思われる。就中Cは試料採取量による影響が著しい。

第3表（重量法と吸光光度法の結果の比較）

試料採取量 試料No.	重量法による $W O_3$ （平均）			吸光光度法による $W O_3$ % （平均）
	1gの場合	2gの場合	4gの場合	
A	0.77	—	0.77	0.78
B	0.38	—	0.45	0.48
C	0.03	0.04	0.15	0.20
D	0.03	—	0.02	0.08
E	0.03	—	0.03	0.09
F	0.02	—	0.01	0.02

### 3.1.4 重量法のさい沈殿されずに口液中存在する $W O_3$ 量について

重量法操作のさい，沈殿されずになお口液中に含有される $W O_3$  量について，第3表の考察をはずり裏付けたいために，あらかじめ保存しておいた第1表の※印の口液についてつぎの処理を行つたのち，吸光光度法で $W O_3$  の定量を行つた。すなわち口液中にはシンコニンが含まれているので，これを除去するため口液を蒸発して少量とし，これを大型の磁器ルツボにうつし蒸発乾固したのち，徐徐にパイ焼して灰化し，つぎにピロ硫酸カリウムで融解したのちピーカーにうつし，リン酸，硫酸を加え以下本法の吸光光度法により定量した。結果は第4表の通りである。

第4表（重量法のさい沈殿されずに口液中に存在した $W O_3$  を吸光光度法により定量した結果）

試料No.	口液の種類	口液中の $W O_3$ 量		
		$W O_3$ mg	$W O_3$ %	$W O_3$ % (a+b)
A	a	1.26	0.032	0.04
	b	0.32	0.008	
B	a	1.27	0.032	0.04
	b	0.43	0.011	
C	a	シンコニン除去	—	—
	b	操作に失敗	—	

D	a	シンコニン除去 操作に失敗	—	—
	b			
E	a	2.92	0.07 <sub>3</sub>	0.08
	b	0.15	0.00 <sub>4</sub>	
F	a	0.62	0.01 <sub>6</sub>	0.02
	b	0.17	0.00 <sub>4</sub>	

備考：試料は何れも第1表の※印のロ液を用いた（試料採取量4g）。ロ液の種類についてaは、シンコニンでつくつたW<sub>3</sub>の最初のロ液、bは再沈殿のさいのロ液である。従つてaは試料中の鉄、アルミなど不純物を相当含有しているが、bは不純物の含量は極めて少ない。何れもシンコニンを含有している。

考察：aロ液中のW<sub>3</sub>含有量は、シンコニンを含んだ溶液150ml中、鉄、アルミナなどの塩類を相当含有している場合のW<sub>3</sub>の溶解度を示し、bロ液中のW<sub>3</sub>含有量はこれら塩類をほとんど含有しない場合の溶解度と考えて差つかえないと思う。なおaロ液中のW<sub>3</sub>量は、bロ液中のW<sub>3</sub>量より一段と多いことがわかる。従つて多量の塩類がW<sub>3</sub>の析出を抑制しているものと思う。

### 3.1.5 重量法と吸光光度法の比較

第1表の※印W<sub>3</sub>%に第4表のロ液中のW<sub>3</sub>%を加えた合計%と吸光光度法による第3表のW<sub>3</sub>%をわかり易く比較すると第5表の通りである。

考察：合計W<sub>3</sub>%と吸光光度法によるW<sub>3</sub>%を比較すると大体一致することがわかる。しかし合計%はやや高値である。これはおそらく重量法%中には、タングステン以外の不純物をわずかに含有しているためと思う。

第5表〔(重量法W<sub>3</sub>%+ロ液中W<sub>3</sub>%)と吸光光度法によるW<sub>3</sub>%の比較〕

試料No.	※印W <sub>3</sub> % (重量法)	+	ロ液中W <sub>3</sub> % (吸光光度法)	=	合計 W <sub>3</sub> %	吸光光度法 によるW <sub>3</sub> %
A	0.78	+	0.04	=	0.82	0.78
B	0.46	+	0.04	=	0.50	0.48
C	0.15	+	失敗			0.20
D	0.00 <sub>2</sub>	+	失敗			0.08
E	0.01 <sub>5</sub>	+	0.08	=	0.10	0.09
F	0.00 <sub>3</sub>	+	0.02	=	0.02	0.02

### 3.1.6 W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準溶液を用いた場合のW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度

3.1.4.の考察を一層確実にするため、つぎの実験を行なった。W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準溶液(2.3.2 参照)(1 ml = 1 mg W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の種々の量を取り、シンコニンによる重量法をJISに準じて行ない、その口液から吸光光度法にてW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を定量した。結果はつぎの第6表の通りである。

考察：第6表によれば、口液中のW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のmg量はW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量の多少に不拘、大体一定していることがわかる。そしてこの値は、第4表の口液の値にも大体一致している。すなわちこの値は、シンコニンを含んだ溶液150 ml 中のW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度で、但しW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の金属塩類を含まぬ場合であるといえることができる。

第6表 (標準溶液を用いた場合のW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度)

No.	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 添加量 mg	重量法 W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg	口液中 W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg (吸光光度法)
1	0.5	0.4	0.34
2	1.0	1.2	0.36
3	2.0	1.9	0.65
4	2.5	2.5	0.41
5	3.0	3.0	0.44
6	4.0	4.2	0.39
7	5.0	5.2	0.46
8	7.0	7.0	0.42
9	8.0	8.0	0.58
10	10.0	9.8	0.42
11	15.0	15.4	0.46
12	20.0	20.3	0.34

### 3.1.7 む す び

以上の実験により、微量W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量法では、シンコニンを用いてもなおかつW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の微量が沈殿せずに溶液中に存在する事実、そしてこの沈殿生成の抑制は、鉄、アルミニウムなどの塩類が存在するとき一層増大されること、これらの事実によりW<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 重量法は0.5%以下では不正確で、0.2%以下ではバラツキ著しく信用できない。それゆえ微量W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量は、吸光光度法を採用する必要を実証した。なお吸光光度法の精度のよい定量範囲は0.005

～5%である。

### 3.2 吸光光度法（チオシアン酸塩法）における 妨害元素Mo V Cuの影響について

著者は実際の鉬石を用いてMo, V, Cuの影響について、つぎのような実験を行なった。

#### 3.2.1 Mo含有鉬石の場合

Mo含有量0.79%の鉬石に $W_2O_5$ 標準溶液の一定量を添加したものと、添加しないものについて、吸光光度法を行なった結果は第7表の通りである。

第7表（Moの影響）

No.	試料採取量	試料中のMo mg	添加した $W_2O_5$ mg	結果 $W_2O_5$ mg
1	0.5 g	3.95 mg	添加せず	0.11
2	"	"	0.253	0.30
3	"	"	0.506	0.53

考察：試料はMo含有量0.79%であるから0.5gとつた場合、3.95mgのMoに相当する。そして $W_2O_5$ を添加しない場合、この量が0.11mgの $W_2O_5$ として検量線に計上されたわけである。又 $W_2O_5$ を添加した場合も、それぞれ影響をうけている。

#### 3.2.2 V含有鉬石の場合

Vを多く含有する砂鉄( $V_2O_5$  0.61%)を用いてVの影響を検討した結果は、第8表の通りである。

第8表（Vの影響）

No.	試料採取量	試料中の $V_2O_5$ mg	添加した $W_2O_5$ mg	結果 $W_2O_5$ mg
1	0.5 g	3.05	添加せず	0.22
2	"		0.253	0.46
3	"		0.506	0.71

考察：第8表によれば、 $V_2O_5$  3.05mgが $W_2O_5$ であるかの如く検量線に計上される量は0.22mgである。そして $W_2O_5$ 添加の場合もそれぞれ影響されているが、0.22mgをblankとして差引くときは、添加 $W_2O_5$ 量によく一致している。



### 3.2.3 Cu含有の場合

試料中にCuを含有する場合は、発色と同時にロタン銅が沈殿するが、このさいCu含有量少量の場合は乾燥口紙で口過して測定すればよく、又Cuが相当量あつてもWが微量の場合は同様に測定して大差ないものと思われるが、併しロタン銅がWを相当量吸着するのは事実である。一例としてCu 10%を含むW鉱について、吸着の実験を行なつた結果はつぎの通りである。

実験1. 試料0.25gを本法(2.4.3高品位鉱)に準じて分解し、残サを口過した口液を正確に200mlとし、これより10mlあるいは20mlを分液して本法(2.3.3低品位鉱)の如く操作し、発色後乾燥口紙で口過し測定した結果は第9表の通りである。

第9表(ロタン銅を乾燥口紙で口過した場合)

No.	分液率	Cu含有量 mg	測定WO <sub>3</sub> mg	WO <sub>3</sub> %
A	10/200	1.25	0.462(平均)	3.70(平均)
B	20/200	2.50	0.935(平均)	3.74(平均)

実験2 試料の分解、分液率など実験1と同じであるが、あらかじめつぎのようにしてH<sub>2</sub>SでCuを除いてから行なつた。すなわち分液した溶液にH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1) 5mlを加え全体を150mlとし煮沸したのちH<sub>2</sub>Sを通じ、Cuを沈殿させて口過し、弱硫酸性硫化水素水で洗浄し、口液を暫らく煮沸したのちH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水を少量加えて析出したSを酸化し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+1) 15mlを加え引続き蒸発して白煙をたたせ、以下本法により測定した結果は第10表の通りである。

第10表(あらかじめH<sub>2</sub>SでCuを除いた場合)

No.	分液率	Cu含有量mg	測定WO <sub>3</sub> mg	WO <sub>3</sub> %
A	10/200	1.25	0.56	4.48
B	20/200	2.50	1.16	4.64

考察：第3表と第4表を比較するとき、明らかにWO<sub>3</sub>の吸着されている事実がわかる。なお実験2(第10表)のWO<sub>3</sub>mgを仮に100として、ロタン銅にWO<sub>3</sub>の吸着量%を計算すれば、つぎの第11表の通りである。

第11表(吸着量%)

No.	Cu 含有量 mg	液量 100 ml 中		吸着量 %
		実験1の場合 WO <sub>3</sub> mg	実験2の場合 WO <sub>3</sub> mg	
A	1.25	0.462	0.56	17.50
B	2.50	0.935	1.16	19.40

「付」 ロタン銅は沈殿剤の過剰に多少溶解するので、そのため乾燥口紙で口過した場合でも多少のにごりが除かれないことがある。このような場合は、希に±誤差を生ずる場合がある。何れにしてもCu含有量が多いと低い結果が出がちであり、またバラツクのは事実である。

### 参 考 文 献

- 1) J I S M 8 1 2 8 ( 1 9 6 2 ) ( 鉍石中のタングステンの分析方法)。
- 2) 西田宏：分化V〇1.3, No.1 ( 1 9 5 4 ) ( タングステンの光電比色定量法)。
- 3) 西田宏：分化V〇1.6, No.5 ( 1 9 5 7 ) ( タングステンの光度定量法)。

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34から行っているが、  
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ  
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和39年12月

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町 135



