

製鋼炉ダスト中の亜鉛の定量*

若 松 茂 雄**

Determination of Zinc in Steelmaking Dust

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A simple chelatometric titration method for the determination of zinc in steel making dust has been developed.

Zinc form negatively charged chloride complex which is adsorbed by the strongly basic anion exchange resin. Maximum adsorption of zinc is obtained in 2N HCl. In this medium most elements with which zinc are associated in dust are not adsorbed by the resin. It is therefore possible to separate zinc from iron, aluminium, manganese, calcium, magnesium, chromium and nickel.

Zinc is then eluted from the resin with 0.3N HNO₃, and titrated with EDTA using EBT as the indicator. Part of iron, copper, tin, lead and arsenic are adsorbed on the resin, but a subsequent EDTA titration procedure is described which obviates their interference.

The proposed has the advantage of speed, yet has the same accuracy as the gravimetric method.

(Received 18 Jan. 1968)

1. 緒 言

著者はさきに平炉ダスト中の Zn の定量法として、アクリジンを沈殿剤として用いる新しい重量法¹⁾、およびこのアクリジン法を応用し Zn を分離したのち、キレート滴定による方法²⁾を報告した。これらの方法は精度の点ではすぐれているが、分析に長い時間を要したり、操作が繁雑であつたりする欠点がある。

他方、古くから簡易な Zn の分離法として、陰イオン交換樹脂を用いる方法が推奨され^{3)~6)}、この方法によつて Zn を他成分から分離したのち、キレート滴定法、吸光光度法、あるいはポーログラフ法で Zn を定量する方法が、鉄鋼⁷⁾、銑鉄、鋳鉄^{7,8)}、アルミニウム合金^{9,10)}、鉄鉱石^{11)~13)}、ダスト¹³⁾、鉱石¹⁴⁾などの中の Zn の定量に広く利用されている。

これらの方法のうち、本研究の対象とする製鋼炉ダストのような比較的多量の Zn を含有する試料には、陰イオン交換樹脂分離後、キレート滴定による方法^{9,13,14)}が最も適当であると考えられる。よつて今回はこの方法について検討することとし、以下諸種の実験を行なつた。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

試薬類は後述 4.2 の分析操作で使用するもののみを記す。その他の実験に使用した試薬類の記述は省略するが、すべて特級品またはそれに相当する品質のものを使用した。水はイオン交換樹脂による脱塩水を使用した。

1) HCl (比重1.18) (1+1) (2N)

2) HNO₃ (比重1.38) (0.3N)

3) HClO₄ (60%)

4) NH₄OH (比重0.9) (1+1) (1+100)

5) 酒石酸溶液 (10%)

6) KCN 溶液 (20%)

7) ホルマリン溶液 (4%)

8) EBT 溶液：エリオクロームブラック T 0.5 g および NH₂OH·HCl 4.5 g をメタノール 100 ml に溶解する。

9) EDTA 標準液 (0.01M)：エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム (2 水塩) 3.8 g を水 1 l に溶解する。

力価は、Zn 標準液^{注1)} 15 ml を正確にビーカーにとり、NH₄OH (1+1) を加え弱アルカリ性とし、水を加えて液量を約 130 ml としたのち、後述 4.2 (7) の操作にしたがつて処理し、EDTA 標準液消費量より決定する。

注 1) Zn 標準液は純金属亜鉛 (純度 99.99%) 0.6537 g をはかりとり、HCl (1+1) 20 ml および濃 HNO₃ 1 ml を加えて静かに加熱分解し、冷却後、水を加えて正確に 1 l とし調製する。

2.2 装 置

1) 陰イオン交換樹脂：Dowex 1-×8 (50~100メッシュ) を使用

* 昭和42年10月 本会講演大会にて発表

昭和43年 1月18日 受付

** トピー工業(株)技術部 工博

2) カラム: 25 ml (内径10 mm) のビュレットを代用した。

Dowex 1- $\times$ 8 を水で洗い、つぎに NaOH 溶液 (2 N) および HCl (2N) で conditioning を数回くりかえしたのち、HCl (2N) で Cl 形とし、その約 10 ml を HCl (2N) とともにカラムに流しこむ。カラムの底にはガラス綿を詰め、上部は樹脂の表面から約 1 cm の高さまで HCl (2N) をみだし、樹脂がもれたり、空気が混入したりしないようにした。

3) ガラス電極 pH メーター (東洋理化工業)

3. 検 討

3.1 陰イオン交換樹脂による Zn の分離

KRAUS ら⁹⁾は HCl 酸性溶液において塩素錯イオンを形成する、Mn, Co, Cu, Fe, Ti, Zn などは陰イオン交換樹脂に吸着され、Ca, Mg, Al, Ni, Cr など溶液中陽イオンとして存在し、樹脂に吸着されない元素から分離でき、さらに、吸着した元素も HCl の濃度を適当に調節することにより、特定の元素を選択的に溶離させて、分別溶離が可能であると報告した。たとえば、Mn は 9N の HCl で、Zn は 0.005N 以下の HCl で、それぞれ溶離し分離できるとしている。

この点に関し梅崎¹²⁾は、Dowex 1- $\times$ 8 を用いた場合 7N の HCl で Ti と Mn が、5N の HCl で Co と Cu が、2N の HCl で Fe が、それぞれ溶離すると報告している。

RUSH ら⁴⁾は、Dowex 1 を用い、HCl 溶液 (2N) において、Co, Ni, Cu, Fe その他から、Zn を完全に分離した。

MILLER ら⁵⁾は、Amberlite IRA-400 を用い、HCl 溶液 (2N) において、塩素錯イオンを形成しないか、あるいは形成しても Zn より不安定な元素、すなわち、Al, Ca, Mg, Co, Ni, Be, Mn, Cr, Th, Ti, Zr, V など、各 100mg から 50mg の Zn を分離した。ただ、Bi, Sb, Sn, In の一部と、少量の Fe, Cu が Zn とともに樹脂に吸着され、分離不完全であつたと報告している。

梅崎¹²⁾は、これらの基礎的な研究を磁硫鉄鉱の分析に応用し、まず Fe をエーテル抽出法であらかじめ除去したのち、Dowex 1- $\times$ 8 を用い、2N, 5N, 7N 各濃度の HCl で、鉱石中の不純成分である Ca, Mg, Al, Ni, Ti, Mn, Cu, Co を前述のように分別溶離し、最後に Zn を HNO₃ (0.5N) で溶離し、これらの各元素をそれぞれ吸光光度法、あるいはキレート滴定法で定量した。

また、梅崎は鉄鉱石中 Zn の定量にも応用し¹¹⁾、HCl

溶液 (2N) において、Dowex 1- $\times$ 8 に Zn を吸着させ Fe, Co その他から分離し、HNO₃ (0.5N) で Zn を溶離したのち、ポーログラフ法によつて Zn を定量した。なお、この場合 Fe の分離は不完全で、HCl (2N) 80 ml の使用で Fe の約 96% が流出するが、その後 HCl (2N) 160 ml まで使用しても、なお 0.3mg Fe/ml が検出されると報告している。

小玉¹⁰⁾は、アルミニウム合金中の Zn の定量に応用し、HCl 溶液 (2N) において Amberlite IRA-410 に Zn を吸着させ、ついで非イオン活性剤リポノックス¹⁵⁾を加えた HCl (2N) を通し、Fe, Cu その他を流出させ分離したのち、同じくリポノックスを加えた HNO₃ (0.1N) で Zn を溶離させ、これを EBT を指示薬として EDTA で滴定し Zn を定量した。ただし、この方法では Pb を含有する場合分離が不完全であるから、Pb が多量のときは、あらかじめ H₂SO₄ で処理し Pb SO₄ とし、Pb を除去しておく必要があるとしている。

大久保⁷⁾は、鉄鋼中の Zn の定量に応用し、HCl 溶液 (2N) において Dowex 1- $\times$ 8 に Zn を吸着させ、ついで HCl (2N) では Fe の流出が完全に行なわれないとの理由で、HCl (0.5N) を用いて Fe, Cu, Mn, Ni, Cr, As などを流出させ分離したのち、Zn は HCl (0.005N) で溶離し、ポーログラフ法で Zn を定量した。

田島⁸⁾は、鑄鉄、鉄鋼中の Zn の定量に応用し、あらかじめ Fe を MIBK (メチルイソブチルケトン) で抽出除去したのち、HCl 溶液 (2N) において Amberlite IRA-400 に Zn を吸着させ、ついで HCl (2N) を通し Cu, Mn, Ti, Ni, Cr, As その他を流出させ分離し、そのあと Zn を水で溶離し、ポーログラフ法により Zn を定量した。

KALLMANN ら⁶⁾は、上記諸法が Zn の吸着にさいし、すべて HCl (2N) を使用しているのに対し、多量の NaCl を共存させれば、0.12N から 2N 範囲の低濃度の HCl 溶液において、陰イオン交換樹脂に Zn および Cd を定量的に吸着させうることを見だし、1 l 中に NaCl 100 g を含む HCl 溶液 (0.12N) を用い Dowex 1 に Zn および Cd を吸着させ、他成分から分離した。そして Zn は 1 l 中 NaCl 20 g を含む NaOH (2N) で溶離し、ついで Cd は HNO₃ (1N) で溶離し、Zn と Cd の分離を行なつた。この方法では Sb, Sn, As の一部と Pb, Bi が定量的に吸着され分離できないが、Fe, Mn, Al, Be, Ni, Co, Cr, Cu, Ti, 希土類元素、アルカリ土類元素などは吸着されず分離できるとしている。

石居¹³⁾および久田¹⁴⁾は、この KALLMANN ら⁶⁾の方

Table 1. Chemical composition of various dust (%).

		T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	CaO	MgO	TiO ₂	Cu	Pb	Zn	P	S	C
B.F. Dust	A ¹⁶⁾	39.93	14.07	6.15			3.28				0.18	0.61		0.1	23.01
	B ¹⁷⁾	40	15	4~5	2~3		4~6					0.5~1		~0.2	10~20
	C ¹⁸⁾	~50 48.75	~25	7.02	2.82	1.23	4.21	1.17	0.26	0.025		0.473	0.083	0.224	10.99
L.D. Dust	A ¹⁹⁾	65.86	3.37	0.76	0.15	0.98	1.77	0.18				0.56		0.08	
	B ²⁰⁾	64.08	1.98	1.18	<0.03		1.47					0.44	0.109	0.53	
	C ¹⁷⁾	58~62	3~7	1~2	0.1 ~0.5	0.5 ~0.8	1~5	0.3 ~0.5			0.1 ~0.8	1~5	0.1	0.1 ~0.3	
O.H. Dust	A ¹⁶⁾	52.25	2.43	1.78			2.77				0.90	5.77		1.29	0.73
	B ¹⁸⁾	57.95	1.29	1.30	0.20	0.50	1.49	0.80	0.05	0.058	1.50	7.02	0.159	0.992	0.12
	C ²¹⁾	64.44	1.07									1.24	0.152	0.329	0.151
	D ¹⁷⁾	55~60	0.3 ~1.5	1 ~1.5	0.1 ~0.2	0.6 ~0.9	1~2	0.7 ~0.9			0.1~1	2~7	0.1	0.2~2	0.2
	E	30.72		0.45								31.22		6.86	
	F	28.57		0.38	0.10	tr.	1.18	0.56			0.74	39.38	0.110	8.33	

Table 2. Kind of anion exchange resin.

Resin	Grain size (mesh)	Degree of cross linkage(%)	Exchange capacity(meq./ ml)
Dowex 1- $\times$ 8	50~100	8	1.0
Dowex 1- $\times$ 10	200~400	10	1.0
Amberlite IRA-400	100~200	8	1.0
Amberlite IRA-410	20~50	8	1.2
Daiaion SA # 100	100~200	8	1.0

法を応用し、鉱石¹⁴⁾、鉄鉱石¹³⁾およびダスト¹⁸⁾中の Zn の定量を行なった。すなわち、試料分解後 H₂SO₄ で処理して Pb を Pb SO₄ として沈殿させ Pb をあらかじめ除去したのち、NaCl を含む HCl 溶液 (0.12N) において Amberlite IRA-400 あるいは 410 に Zn を吸着させ、Al, Ca, Mg, Mn, Cu, Fe その他から分離し、つぎに Zn を 1 l 中 NH₄Cl 20 g を含む NH₄OH (1N) で溶離し、そのまま EBT を指示薬として EDTA で滴定し Zn を定量した。この方法では、前記 Pb のほか Cd, Sb, Sn が吸着され、Fe, Cu も分離不完全とのことである。

これらの報告から、HCl 溶液 (2N) あるいは NaCl を含む HCl 溶液 (0.12N) における陰イオン交換樹脂による Zn と他成分の分離では、Al, Be, Ca, Co, Cr, Mg, Mn, Ni, Th, Ti, V, Zr などが問題なく完全に分離でき、As, Bi, Cd, Cu, Fe, In, Pb, Sb, Sn などが分離できないか、分離不完全のように推察される。

ところで、本研究の対象とする製鉄、製鋼炉ダスト中に含有される成分は Table 1 に見るように、Fe, Si, Al, Mn, Ca, Mg, Ti, Cu, Pb, Zn, P, S, C などである。このほか As, Cr, Ni, Sn なども含有することがあるといわれている²²⁾。これらのうち、C, Si は前処理によつて除去されるので除外すれば、陰イオン交換

樹脂によつて完全に分離できるダスト中の成分は、Al, Mn, Ca, Mg, Ti, Cr, Ni, P, S (P, S は試料分解後 PO₄³⁻, SO₄²⁻ の形となり吸着されない²⁴⁾) で、残る Fe, Cu, Pb, As, Sn が Zn とともに一部あるいは全部吸着され、問題になると思われる。しかし Fe, As, Cu などは完全に分離できるという報告⁴⁾⁶⁾⁸⁾⁹⁾もあり、Pb, Sn についてもどの程度残留するか各研究者の結論が一致していない。よつて、これらの点をたしかめ、本研究の対象となるダストに最も適した分離条件を確立するために、つぎの種々な実験を行なった。

3.1.1 陰イオン交換樹脂

従来 Dowex 1- $\times$ 1~ $\times$ 10⁴⁾⁶⁾⁷⁾¹¹⁾¹²⁾、Amberlite IRA-400⁵⁾⁸⁾¹³⁾および-410⁹⁾¹⁴⁾が用いられ、ダイヤイオン SA # 100²³⁾も使用できると思われる。

これらは周知のようにいずれもスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂で、Table 2 にみるように性能の点ではほとんど差異がない。しかし、Zn の吸着を対象とした場合の比較は従来報告されていないので、一応 Table 2 に示す 5 種の樹脂を用い予備実験を行なった。

すなわち、Zn 標準液を用い実際の操作に参考となる漏出容量および溶離曲線を測定した。

一定粒度の樹脂が得られなかつたので正確な比較とはいえないが、この結果、漏出容量は各樹脂とも 1 meq/ml

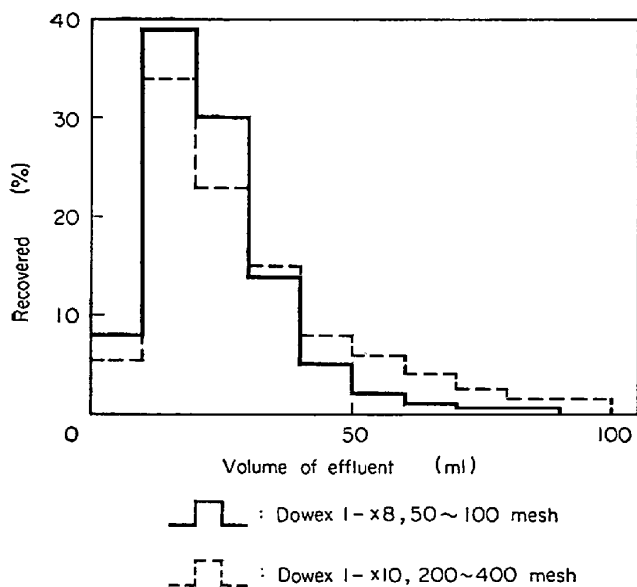


Fig. 1. Elution diagrams for zinc (19.61mg)
Eluting agent : 0.005N, HCl.

内外で大きな差異は認められなかった。ただ Dowex 1-x10 が他に比して若干漏出容量が大であった。しかし、これは樹脂そのものよりも粒度の効果によるものと思われる。溶離曲線はその一部を Fig. 1 に示す。その他の樹脂も Fig. 1 と同様の傾向を示し、HCl (0.005N) 100 ml 以内ですべて 100% の回収率を得た。したがって、どの樹脂を用いても樹脂の種類による影響は生じないと考えられる。よって本研究では従来多く使用されている Dowex 1-x8 を以後の実験で用いることとした。

3.1.2 流速について

樹脂を通すさいの溶液の流速については、従来の報告によれば 1 min 間当たり 1 ml⁽⁷⁾⁽¹²⁾, 2.5 ml⁽¹¹⁾, 3~4 ml⁽⁶⁾, 4 ml⁽⁸⁾, 5 ml⁽⁹⁾, 5~6 ml⁽¹⁴⁾, 6 ml⁽¹³⁾ など区々で一定していない。樹脂の使用量、粒度、HCl 濃度、吸着すべき Zn 量、その他の条件が異なるので当然ではあるが、あまりに差が大である。

本法では後述 4.2 の分析操作に見るように、イオン交換するさいの Zn 量は試料中 Zn 含有量 50% 程度の最高の場合でも 20mg 内外である。これに対して樹脂 10 ml の使用は前記の漏出容量からみて、共存元素の影響を考慮しても吸着能力には十分な余裕がある。流速は相当早くしても吸着は完全であると思われる。この点をたしかめるためつぎの実験を行なった。

Zn 標準液 30 ml (Zn : 19.61mg) を正しくとり、濃 HCl を加えて HCl 溶液 (2N) とし液量を約 50 ml とする。この溶液を Table 3 に示す種々な流速でカラムを通し、さらに HCl (2N) 50 ml を同じ流速で通す。これらの流出液を集め、NH₄OH (1+1) を加え弱アルカリ

Table 3. Effect of flow rate on adsorption of zinc.

Flow rate (ml/min)	Zn in effluent (mg)	Adsorbed Zn on resin (%)
3	None	100
5	"	100
7	"	100
9	"	100
12	0.07	99.6

性とする。以下後述 4.2 (7) にしたがって処理し Zn を定量する。

この結果、Table 3 に示すように 9 ml/min までは吸着は完全で、従来の方法よりも早い流速で操作の可能なことがわかった。しかし、そのあとの HNO₃ (0.3N) による溶離の場合は 9 ml/min では 7 ml/min よりも多量に溶離液を必要とし、時間的な有利性が相殺され、のちの操作も困難になる。また、吸着と溶離で流速を変えるのも作業分析に移した場合不便である。以上の理由により流速は吸着、溶離とも 7 ml/min とした。

3.1.3 HCl の濃度

Zn の塩素錯イオンは 1~8N の HCl 濃度範囲で最もよく陰イオン交換樹脂に吸着されるといわれているが HCl (3N) 以上では Fe その他も吸着され、Zn と他成分の分離を目的とした場合不適当である。このため従来の報告ではすべて 2N 以下の HCl が用いられている。1N と 2N の HCl の比較では両者とも Zn の吸着は完全であるが、HClO₄ が共存する場合は 1N では吸着が不完全になるという報告がある⁸⁾。本法でも後述 4.2 のように試料分解後 HClO₄ を用いて含水けい酸を脱水、除去することになっており、少量 (0.5 ml 以下) の HClO₄ の共存はさけられないので、この点について検討を行なった。

Zn 標準液に濃 HClO₄ 0.5 ml を加えた 1N および 2N の HCl 溶液について実験を行なった結果、田島ら⁸⁾の実験と同様に HClO₄ の共存しない場合は 1N, 2N とともに定量的に Zn を吸着するが HClO₄ が共存すると 2N では影響ないに反し、1N では明らかに吸着率の低下が認められた。

KALLMANN⁶⁾の推奨する NaCl を含む HCl 溶液 (0.12N) では、このような低い HCl 濃度でも Zn の吸着は完全であった。したがって HCl (2N) で分離困難な Fe, Cu などはこれによつて分離可能のように思われる。しかし、実際は NaCl の存在において Fe, Cu などの分布係数 (K_d) も増大し HCl (2N) の場合と同様な挙動を示し、Zn と他成分の分離という点からみれば特に利点は認められなかった。

そのほかエチルアルコールを含む HCl (1.77N) を用いる方法²⁵⁾, HCl 以外の錯イオンを利用する方法^{26)~29)} など数多くの報告があるが, ダストを対象した場合, いずれも HCl(2N) 以上の利点は認められなかった。

以上の検討の結果から本研究では HCl 溶液 (2N) を使用することとした。

3.1.4 Zn の溶離液

樹脂に吸着した Zn の溶離液としては HCl(0.005N)³⁰⁾, リポノックスを添加した HNO₃(0.1N)⁹⁾, HNO₃(0.5N)⁵⁾¹¹⁾¹²⁾, 水⁸⁾, NaCl を添加した NaOH(2N)⁶⁾, NH₄Cl を添加した NH₄OH(1N)¹³⁾¹⁴⁾ などが用いられている。よつてこれらの溶離液および従来の文献にはないが HNO₃(0.3N) を加え, 溶離液の比較を行なった。

すなわち, Zn 標準液 30 ml (Zn : 19.61mg) を正しくとり, 濃 HCl を加えて HCl 溶液 (2N) とし液量を約 50 ml とする。この溶液を後述 4.2 (4) (5) にしたがつて処理し, Zn を吸着および溶離させたのち, 溶離液に NH₄OH(1+1) を加え弱アルカリ性とする。以下ふたたび 4.2 (7) にしたがつて処理し Zn を定量する。ただし, 溶離液としては Table 4 に示す各種の溶液を用い, これらを 50 ml ずつ 2 回通し, それぞれ別個に Zn を定量した。

この結果は Table 4 に見るように, 0.3N および 0.5N の HNO₃ の場合が, 最初の 50 ml で完全に Zn を溶離し最も成績がよかった。この両者のうち HNO₃(0.3N) は従来使用されたことはないが, 分離後 EDTA 滴定法による場合, 共存塩類が少ないほうが滴定操作が容易であるから, 本法では溶離液として HNO₃(0.3N) 50 ml を使用することとした。

以上の実験は吸着, 溶離とも 7 ml/min の流速で行なったものであるが, 溶離の場合流速を 9 ml/min とすると溶離液として HNO₃(0.3N) を使用しても 50 ml では完全に溶離できず, 3.1.2 で述べたような不利を生ずる。なお, 溶離液として水を使用すると, Fe の共存しない場合は Table 4 に見るように比較的良好な結果が得

られるが, Fe が共存すると Fe が加水分解し Zn の溶離を妨害し, 完全に Zn を溶離するのに 100 ml 以上の多量を必要とする¹¹⁾ のことである。NaOH および NH₄OH ではいつそうその可能性が大となるから, 鉄鉱石, ダストのように Fe を多量に含有する試料に本法を適用する場合は, これらを溶離液として使用することは適当でないように思われる。

Zn 19.61mg に Fe 100mg を加えた HCl 溶液 (2N) について上記と同様の実験を行ない, 溶離液として HNO₃(0.3N) を用いた結果, Table 4 と同様 50 ml で完全に Zn が溶離でき, HNO₃(0.3N) の場合は Fe が共存しても溶離能力には影響のないことが認められた。

3.1.5 共存元素の影響

製鉄, 製鋼炉ダスト中に含有される可能性のある元素のうち, 本法の陰イオン交換樹脂による分離で問題となるのは, 前述のように Fe, Cu, Pb, As, Sn などであるが, 一応 Table 5 に示すすべての成分について検討を行なった。

Zn 標準液 30 ml (Zn : 19.61mg) に濃 HClO₄ 0.5 ml, Table 5 に示す成分のうち 1 元素を含む溶液 10 ml (M : 4~100mg), および濃 HCl を加え, 全液量約 50 ml の HCl 溶液 (2N) を調製する。ただし, Table 5 の各成分の溶液は, それぞれの元素の純金属, 塩化物, 酸化物その他の化合物を使用し, 水, HCl あるいは HNO₃ で溶解したのち, HClO₄ を加えほとんど乾固近くまで蒸発し, 冷却後 HCl(1+1) で塩類を溶解し調製した。Cr の場合は還元した。

上記の混合溶液を後述 4.2(4) にしたがつて処理し, 流出液を集め, 流出液中の As の場合は常法の I₂ 滴定法 Cr の場合は常法の KMnO₄ 滴定法, Ti の場合は常法の Zn アマルガム還元法, その他の場合は EDTA 滴定法で, それぞれの成分を定量した。

この結果は Table 5 に示したように, Al, Mn, Ca, Mg, Cr, Ni および Ti は本法の条件で 100% 流出し分離は完全であつた。その他の成分は従来の報告にある

Table 4. Comparison of eluting agent.

Eluting agent	Zn found (mg)			Recovered (%)
	1st elution	2nd elution	1st + 2nd	
HCl(0.005N) ³⁾	18.87	0.75	19.62	100.1
HNO ₃ (0.1N) ⁹⁾	19.28	0.32	19.60	99.9
HNO ₃ (0.3N)	19.62	0	19.62	100.1
HNO ₃ (0.5N) ⁵⁾	19.65	0	19.65	100.2
水 ⁸⁾	19.10	0.52	19.62	100.1
NaOH(2N) ⁶⁾	17.46	1.55	19.01	96.9
NH ₄ OH(1N) ¹⁴⁾	18.33	1.20	19.53	99.6

Table 5. Effect of diverse ions.

Diverse ions	Added as	Concentration (mg)	Found (mg)	Recovered (%)
Fe ³⁺	Metal	100.0	98.7	98.7
Al ³⁺	Metal	15.0	15.0	100.0
Mn ²⁺	Metal	5.0	5.0	100.0
Ca ²⁺	CaCO ₃	19.7	19.8	100.5
Mg ²⁺	MgCl ₂ ·6H ₂ O	4.5	4.5	100.0
Cr ³⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	4.3	4.3	100.0
Sn ⁴⁺	Metal	5.0	3.6	72.0
Pb ²⁺	Metal	5.0	2.2	44.0
As ⁵⁺	As ₂ O ₃	5.2	4.0	76.9
Ni ²⁺	Metal	5.0	5.0	100.0
Cu ²⁺	Metal	5.0	3.9	78.0
Ti ⁴⁺	Metal	4.8	4.8	100.0

ように分離は不完全であつた。

ただし、本法の条件では 4.2(4) の操作にみるように、共存成分の洗い出しに使用する HCl(2N) は 50 ml だけである。これをさらに 100 ml 使用すれば Fe および Cu は 100% 近く除去しうるのである。しかし、それでも微量の Fe が残り 4.2(6) の Fe 除去操作を必要とする。よつて、時間的に不利になると、Table 5 の残存量の程度ならば比較的簡単に除去あるいは隠蔽でき、のちの EDTA による Zn の滴定の妨害とはならないので、洗い出しは HCl(2N) 50 ml だけでとどめることとした。

3.2 EDTA による Zn の滴定

Zn は pH 4.5~10 の広い pH 範囲で滴定でき、これらの各領域で鋭敏に変色する指示薬の種類も多く、最もキレート滴定に適した金属の 1 つである。

pH 9~10 のアルカリ性溶液における滴定では、カルコン、エリオクロームブルーブラック B、エリオクロームレッド B、アシッドクロームダークブルー、ナフトールバイオレットなどが指示薬として利用できる³⁰⁾が、最も広く一般に用いられているのは EBT³¹⁾³²⁾である。Zn を陰イオン交換樹脂で他元素から分離したのち、キレート滴定法で Zn を定量する方法に関する従来の報告ではそのすべてが指示薬として EBT を用いている^{9)10)12)~14)}。

pH 5~6 の酸性溶液における滴定では、ジチゾン、メチルチモールブルー、ジメチルナフチジン、バリアミンブルー B、なども指示薬として利用されている³⁰⁾が、一般には XO(キシレノールオレンジ)³³⁾、PAN(1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール)³⁴⁾、Cu-PAN³⁵⁾ などが広く用いられている。

PAN については著者³⁶⁾がアルミニウム合金中の Zn の定量に利用したが、鉱石、鉄鉱石、ダストなどのなかの Zn の定量の場合は XO が多く用いられている²⁾²²⁾³⁷⁾。

このように、鉱石、鉄鉱石、ダスト中の Zn をキレート滴定法で定量する場合は、指示薬としてアルカリ性溶液では EBT、酸性溶液では XO が主として用いられている。そして分離法として陰イオン交換樹脂を用いた場合は、Ca、Mg が完全に分離しうるので、アルカリ性溶液で、NH₄OH 分離法など Fe を完全に分離しうるのである。よつた場合は酸性溶液で、それぞれ滴定するのが原則となつている。

しかし、現在までに発表された報告では、Pb の共存する場合、いずれの分離法を用いても分離が完全でなく、かつ、滴定にさいしても酸性、アルカリ性どの領域においても適当な隠蔽剤がないため、例外なく前処理として Pb を PbSO₄ として沈殿させ、あらかじめ除去する方法をとつている⁶⁾⁹⁾¹³⁾¹⁴⁾²²⁾³⁷⁾。この操作のため全分析所要時間の 1/2 以上の長時間を消費し、本法をいちじるしく不便、不利なものとしている。これが本法における最大の欠点である。よつて本研究では Pb そのほか陰イオン交換樹脂で分離不完全な元素共存のまま Zn の滴定を行なう方針で、酸性溶液では XO を、アルカリ性溶液では EBT を指示薬として、滴定方法の検討を行なつた。

3.2.1 酸性溶液における Zn の滴定

陰イオン交換樹脂で分離不完全な Fe、Cu、Pb、Sn および As 共存のもとに pH 5~6 の溶液で Zn を滴定する場合、従来の文献によれば As は EDTA と反応せず影響なく²²⁾³⁷⁾、Cu は Na₂S₂O₃²²⁾³⁴⁾³⁷⁾あるいはチオ尿素³⁸⁾で隠蔽でき、さらにチオ尿素は Pb をも隠蔽できると報告³⁹⁾されている。この条件のもとで NH₄F は Al、Ti、Be などと非常に安定な錯塩を形成するので、これらの隠蔽に以前から多く用いられている²²⁾³⁶⁾³⁷⁾⁴⁰⁾が、Fe および Sn も隠蔽できると報告⁴¹⁾されている。これらの報告が事実とすれば Cu および Pb はチオ尿素で、Fe および Sn は NH₄F で、それぞれ隠蔽可能となる。そこでチオ尿素に対しては Pb 溶液、NH₄F に対しては Fe 溶液を用いて、それぞれの隠蔽の可、不可を検討したところ、本法の条件ではいずれも隠蔽不可能なことがわかつた。これは本法の場合、隠蔽のさい溶液の量が 100 ml 以上で、NH₄F などでは 20 g 以上用いたが、まだ十分だつたためと思われる。

3.2.2 アルカリ性溶液における Zn の滴定

pH 9~10 の溶液において EBT を指示薬として Zn を滴定する方法では、Fe は微量ならば Fe(OH)₃ の沈殿が共存していても滴定の障害とならないといわれている¹³⁾¹⁴⁾。また、Fe はアスコルビン酸で還元すれば KCN で隠蔽できるとの報告⁴²⁾もある。しかし、本法の場合 Fe 共存のまま滴定することは、種々困難な要素があり、危

陰性が大となるから、あらかじめ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿させ分離することとした。後述 4.2(6) の方法で処理した場合、所要時間 20min 内外、Fe のほか Sn および Pb の一部が除去され、Zn の損失は認められなかつた。Sn はもし共存したとしても、As とともに本法の条件では EDTA と反応せず妨害とならない¹³⁾³⁰⁾といわれている。

Cu は周知のように KCN によつて隠蔽される。このさい Zn もともに隠蔽されるが、ホルマリンを加えることにより Zn のみ破蔽することができる³²⁾⁴³⁾から、Cu の共存のもとでも Zn の滴定が可能である。ただし、KCN、ホルマリンなどの使用量が過大にすぎると種々な障害を生じるが、後述 4.2(7) の使用量ならば Zn の滴定に支障のないことがたしかめられた。

Pb, Cu, Zn が共存する場合は、KCN を加えれば前述のように Cu および Zn が隠蔽され、Pb は隠蔽されない。これに EBT を加えれば Pb のみと反応し呈色する。これを EDTA で滴定し、そのあとホルマリンを加えれば、Zn が破蔽し EBT と反応し呈色する。これをふたたび EDTA で滴定し Zn を定量する方法⁴⁴⁾がある。

しかし、この方法についての予備実験の段階では、Zn の滴定値にバラツキが大きく、成功しなかつた。これは pH 9~10 の溶液では Pb はコロイド状の水酸化物物となっているため、EDTA との反応が定量的に進行しないのによるものと思われる。そこで、つぎに Pb, Cu, Zn を含む溶液に補助キレートとして酒石酸を加えたのち、アルカリ性とし、以下上記の方法によつて Zn を定量したところ、再現性のよい良好な結果が得られた。

これらの予備実験の結果、Pb そのほか共存のもとで Zn を滴定しうる見通しを得たので、つぎの実験を行なつた。

Fe 2mg および Table 6 に示すそれぞれの Zn 量を

Table 6. EDTA titration of Zn in presence of Pb, Cu, Sn and As.

Diverse ions added (mg)	Zn added (mg)	0.01M, EDTA* used (ml)	Zn found (mg)
Pb ²⁺ 2.0	6.54	9.90	6.54
Cu ²⁺ 1.0		9.90	6.54
Sn ⁴⁺ 1.0		9.92	6.55
As ⁵⁺ 1.3	19.61	29.70	19.61
		29.71	19.61
		29.68	19.59

* 0.01M, EDTA 1 ml = 0.6602mg Zn

含む HNO_3 溶液 (0.3N) 50 ml に HN_4OH (1+1) を加えて弱アルカリ性とし、以下後述 4.2(6) の操作にしたがつて処理し、Fe を除去したのち、母液に Pb, Cu, Sn および As をそれぞれ Table 6 に示す量ずつ加え、さらに HCl (1+1) を加えて弱酸性とし(ここでいつたん酸性としないと、つぎに酒石酸を加えても効果は少ない) 以下引きつづき後述 4.2(7) にしたがつて処理し Zn を定量する。

この結果は Table 6 に示すごとくで、Fe をあらかじめ除去しておけば、本法の条件において実験した範囲の共存量ならば、As, Sn は影響なく、Pb, Cu も完全に隠蔽され、それぞれ添加した Zn 量と一致する良好な結果の得られることが認められた。実際のダストの場合も Fe はじめ実験した量以上共存することはないので、十分実用に供しうるものと思われる。よつて、この方法を採用することとした。

4. 実際試料への適用

4.1 ダスト中の Zn 含有量その他

ダスト中の Zn は Table 1 にみるように、製鉄、製鋼炉、装入原料などの相違によりはなはだしく含有量を異にしている。大体高炉、転炉で 1% 内外、平炉では一貫メーカー (Table 1 中 A~D) で 1~7%, 平炉メーカー (Table 1 中 E, F) で 30~40% が普通であるが、時に高炉ダストでも 50% 内外の Zn を含有している場合がある¹³⁾²²⁾とのことである。したがつて、ダスト中の Zn を定量する場合は 0.1% 程度のごく少量から、50% 以上の多量まで広範囲の Zn を対象とする必要がある。

Zn が少量のときは試料採取量を多くすればよいように思われるが、Zn の少ない試料では Fe が多く、試料の採取量が多くなると Fe の分離が困難になるので、試料採取量は Zn の少ない場合でも、滴定精度の低下しない範囲で可及的に少量とするようにした。

また、高炉ダストなどでは C あるいは SiO_2 を比較的多く含有しているものがある。これらに対処するため試料分解後 HClO_4 白煙処理を行ない、酸化あるいは脱水してあらかじめ除去することとした。

このような方針によりダスト中の Zn の分析操作をつぎのように規定した。

4.2 分析操作

(1) 試料 0.4 g をコニカルビーカーにはかりとり、 HCl^* 10 ml を加え加熱分解し、 HNO_3 3 ml を加え酸化する。つぎに HClO_4 10 ml を加え引きつづき加熱し HClO_4 白煙を発生させ、乾固近くなるまで蒸発する。

(2) 冷却後、温 HCl (2N) 15 ml を加え塩類を溶

解し、沝紙（5種A）を用い沝過する。温 HCl(2N)で3～4回洗淨する。沝洗液を100ml メスフラスコに入れ標線まで HCl (2N)を加える。沈殿および沝紙は捨てる。

(3) このうちより10～50ml(注1)を正しく分取し、分取量が50ml以下のときはHCl(2N)を加えて50mlとする。

(4) これをカラムにそそぎ入れ7ml/minの流速でカラムを通しZnを吸着させる。つぎにHCl(2N)50mlを数回に分けてカラムにそそぎ入れ、上記と同じ流速でカラムを通し共存成分を洗い出す。これらの流出液は捨てる。

(5) HNO₃ (0.3N) 50mlを上記と同じ流速でカラムを通しZnを溶離させる。

(6) 溶離液にNH₄OH (1+1)を加えて弱アルカリ性とする。1～2min間煮沸してFeその他の水酸化物の沈殿を凝集させる。沝紙(5種A)を用い沝過する。温NH₄OH(1+100)で3～4回洗淨する。洗淨後、沝洗液に水を加えて液量を約130mlとする。沈殿および沝紙は捨てる。

(7) この溶液にHCl(1+1)を加えて弱酸性とする。酒石酸溶液5mlを加えたのちNH₄OHを加えふたたびアルカリ性とする。KCN溶液10mlを加えさらにNH₄OHを加えpHを約9.5に調節する。これにEBT溶液4～5滴を加える。もし溶液が赤紫色を呈したならばEDTA標準液で溶液が青色になるまで滴定する(Pbの隠蔽)。つぎにホルマリン溶液5mlを加え

る。このさいpHの変動があるからNH₄OHあるいはHCl(1+1)を加えてpHを約9.5に調節する。溶液が赤紫色を呈するからEDTA標準液で滴定し、溶液が青色に変わった点を終点とする(注2)。

(8) つぎの式によりZn量を算出する。

$$\text{Zn}(\%) = \frac{0.01M, \text{EDTA標準液使用量 (ml)} \times F}{\text{試料採取量 (g)} + n/100}$$

$F = 0.01M, \text{EDTA標準液 1ml 当りのZn相当量 (g)}$

$n = \text{試料溶液分取量 (ml)}$

注1) 分取量はZn含有量10%以上では10ml, 5%以上10%未満では25ml, 5%未満では50mlとする。

注2) 本法の分析所要時間は約90minである。

4.3 実際試料の分析例

4.2の分析操作によつて平炉ダスト中のZnを定量した結果をTable 7に示す。この操作では特に熟練を要する点はないが、補助キレートとして酒石酸を使用しているので、PbとEDTAとの反応がおそくなり、滴定は慎重に行なう必要があつた。

分析所要時間は沝過操作を吸引沝過によつた場合、上記のように約90minであるが、吸引沝過を行なわなくともそれほど時間は延長しなかつた。

ダスト中のZn定量方法には現在標準となる方法がないので、JIS法⁴⁵⁾(鉄鉱石中のZn分析方法)と比較したが、Table 7にみるようにほぼ一致した値が得られた。

本法は高炉、転炉などのダストはもちろん、各種鉄石鉄鉱石などにも適用可能であるが、実験期間中適当な試料が得られず、分析できなかつた。

* 本操作中酸、アルカリで濃度を示していないものは、すべて2.1にある最高濃度のものであることを意味する。

Table 7. Determination of Zn in O.H. Dust.

Sample	Sample taken (g)	Recommended method		Gravimetric method ⁴⁵⁾
		0.01M, EDTA*used (ml)	Zn found(%)	Zn (%)
O. H. Dust 1	0.4×50/100	13.65 13.60 13.60	4.51 4.49 4.49	4.50
O. H. Dust 2	0.4×25/100	13.30 13.40 13.35	8.78 8.85 8.81	8.92
O. H. Dust 3	0.4×10/100	12.75 12.70 12.75	21.04 20.96 21.04	20.95
O. H. Dust 4	0.4×10/100	24.10 24.20 24.20	39.78 39.94 39.94	39.95

* 0.01M, EDTA 1ml=0.6602mg Zn

5. 結 言

陰イオン交換樹脂による Zn の分離に関する研究では、既出の文献を参照し、樹脂の種類、カラムを通す溶液の流速、吸着のさいの HCl 濃度、Zn の溶離液、Zn の吸着における他元素の影響、などの諸条件を検討した。この結果、溶離液として新しく HNO_3 (0.3N) を用いたほか、流速、溶離液の使用量その他の諸条件を改善し、分離操作を迅速、容易にすることができた。

EDTA による Zn の滴定に関する研究では、従来の鉄鉱石、ダストなどの中の Zn の定量法が、Pb の共存する場合すべて前処理において Pb を分離する方法をとつていて、分析にいちじるしく長時間を要する欠点があるのにかんがみ、主として Pb 共存における Zn の滴定方法を検討した。この結果、KCN および補助キレートとして酒石酸を含む溶液を pH 9.5 に調節し、EDTA により Pb を滴定、隠蔽したのち、ホルマリンを加えて Zn を破蔽させ EDTA で滴定すれば、Pb, Cu その他共存のもとで Zn が滴定可能なことを認めた。

これらの研究の結果得られた陰イオン交換樹脂による Zn の分離方法および EDTA による Zn の滴定方法を組み合わせ、簡易、迅速なダスト中の Zn 定量操作を確立することができた。この方法により実際試料中の Zn を定量し、JIS 法⁴⁵⁾とほぼ一致する結果が得られた。

文 献

- 1) 若松: 金属学会誌, 21 (1957), p. 213
- 2) 若松: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2117
- 3) K. A. KRAUS and G. E. MOORE: J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) p. 1460
- 4) R. M. RUSH and J. H. YOE: Anal. Chem., 26 (1954), p. 1345
- 5) C. C. MILLER and J. A. HUNTER: Analyst, 79 (1954), p. 483
- 6) S. KALLMANN, C. G. STEELE and N. Y. CHU: Anal. Chem., 28 (1956), p. 230
- 7) 大久保, 上原: 分析化学, 11 (1962), p. 761
- 8) 田島, 寺田, 黒部: 同上, 11 (1962), p. 69
- 9) 小玉, 蟹江: 同上, 4 (1955), p. 627
- 10) JIS. H 1311 (1958)
- 11) 梅崎: 分析化学, 7 (1958), p. 37
- 12) 梅崎: 同上, 9 (1960), p. 138
- 13) 石居, 五十崎, 山根: 学振報告, 19 委 7021 (1962)
- 14) 久田, 柏川: 分析化学, 8 (1959), p. 235
- 15) S. MOORE and W. STEIN: J. Biol. Chem., 176 (1948), p. 367
- 16) 山崎, 矢野, 浜田, 佐々木, 春, 小笠原: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1677
- 17) 吉田, 菊地, 岩橋, 福留, 小笠原: 同上, 52 (1966), p. 1306
- 18) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版), 第9巻. (1963), p. 260 (丸善)
- 19) 田中, 片山: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 281
- 20) 田中, 木下, 尾沢: 同上, 53 (1967), p. 197
- 21) 池野, 太田, 山田, 永野: 同上, 51 (1965), p. 1777
- 22) 羽室: 学振報告, 19 委 7014 (1962)
- 23) 大貫, 綿拔, 吉野: 分析化学, 15 (1966), p. 924
- 24) 小島, 井口: 同上, 7 (1958), p. 514
- 25) 小島, 同上: 6 (1957), p. 369
- 26) E. R. BAGGOT and R. G. W. WILLCOCKS: Analyst, 80 (1955), p. 53
- 27) J. S. FRITZ and B. B. GARRALDA: Anal. Chem., 34 (1962), p. 102
- 28) M. LECLERCQ and G. DUYCKAERTS: Anal. Chim. Acta, 29 (1963), p. 139
- 29) 杉下, 木俣: 分析化学, 15 (1966), p. 974
- 30) 上野: キレート滴定法, (1960), p. 235, 307 (南江堂)
- 31) W. BIEDERMANN and G. SCHWARZENBACH: Chimia (Switz.), 2 (1948), p. 56
- 32) H. FLASCHKA: Z. Anal. Chem., 138 (1953) p. 332
- 33) J. KORBL and R. PRIBIL: CHEMIST-ANALYST, 45 (1956), p. 102
- 34) K. L. CHENG: Anal. Chem., 30 (1958), p. 243
- 35) H. FLASCHKA and H. ABDINE: Chemist-Analyst 45 (1956), p. 58
- 36) 若松: 金属学会誌, 24 (1960), p. 504
- 37) 平塚, 柏川: 分析化学, 9 (1960), p. 499
- 38) J. S. FRITZ, W. J. LANE and A. S. BYSTROFF: Anal. Chem., 29 (1957), p. 821
- 39) P. WEHBER: Z. Anal. Chem., 153 (1955), p. 253
- 40) R. PRIBIL: Chem. Listy, 48 (1954), p. 41
- 41) J. KINNUNEN and B. WENNERSTRAND: Chemist-Analyst, 46 (1957), p. 34, 92
- 42) H. FLASCHKA and R. PUSCHL: Z. Anal. Chem., 149 (1956), p. 185
- 43) J. P. LEFTIN: Metal Finishing, (1954) 4, p. 74
- 44) J. C. SERGEANT: Metallurgia, 51 (1954), p. 252
- 45) JIS. M 8228 (1958)