

ノート

イオン交換・キレート滴定法による伸銅中の亜鉛および銅の分離と定量

天満照郎，佐々木俊文，武藤五生

1. 緒言

昭和 44 年初めの輸入関税率表の改正により伸銅 (Remelted Brass Ingot) の税率が変わり、亜鉛を 30% 以上含有するものに対しては無税の扱いをすることとなった。輸入伸銅には銅 65～69%，亜鉛 30% 前後のものが多く、その分析値が税率を左右することとなり、多少迅速性を犠牲にしてもきわめて正確な定量方法の使用が要望された。定量値の正確さを保証するには完全な分離操作が必要である。伸銅中の銅を分離するために従来電解分析法が採用されていたが、多くの試料を平行して行なうには多数の高価な電解装置を要する。これはルーチン作業にとって障碍となる。ところがイオン交換法ではカラムやイオン交換樹脂が比較的安価なので、多数のカラムを並べて平行して操作することができ、能率的である。

伸銅には主成分の亜鉛と銅のほかに微量の鉄、鉛、錫、ニッケル、アルミニウムおよびごく微量のカドミウムが含有されている。イオン交換法によりこれらの金属を完全に除去することは難かしいが、いずれも微量であるから仮に混入してきたとしても適当なマスキング剤を用いてマスクすることができる。

銅および亜鉛の分離はイオン交換法により完全に行なうことができる。

2. 試薬および装置

EDTA の 0.01M 標準溶液

1.77M 塩酸・65%エタノール溶液：濃塩酸 36ml に水 48ml とエタノール 156ml を加え、よく混合する。

強塩基型陰イオン交換樹脂：ダイヤイオン SA # 100 クエン酸ナトリウムの 10% 水溶液

キシレノールオレンジ(XO)の 0.1% 水溶液

PAN の 1% 溶液 (溶媒はメタノール)

金属イオンの標準溶液：純金属を酸で溶解して調製

ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ

ヘキサミンその他の試薬：市販特級品

マイクロビュレット：0.05ml 刻み

イオン交換カラム：全スリ合せガラス製，カラム

内径は 10 mm，樹脂柱の高さは約 15 cm

pH メーター：東亜電波 HM5 型

3. 試料の調製

試料の削孔による採取法は JIS の規定に従って行なう。すなわちドリルで試料表面および裏面から削孔貫通，多くの個所から削片をとり，四分法で縮分して試料検体を得る。伸銅表面は酸化されているから，表面層を磨いたのち削孔する。

削孔して得た検体約 500mg を精秤し，まず硝酸 (1 + 1) を加えて溶かし沈殿があれば濾去したのち少量の塩酸を加えて乾固ちかくまで加熱する。決して乾固してはならない。さらに少量の塩酸を加えて再び乾固ちかくまで加熱する。こうして硝酸を揮散させたのち，これに 1.77M 塩酸・65%エタノール溶液を加えて 50ml 定容とする。

4. イオン交換分離

試料溶液を注ぐ前にイオン交換樹脂を十分にコンデショニングしておく。始め 2 N 塩酸で洗ったのち水でよく洗い，直ちに 1.77M 塩酸・65%エタノール溶液を流しておく。これに試料溶液 2 ml 注ぎ，そのあと 1.77M 塩酸・65%エタノール溶液 30ml を流す。流速は 1.5～2.0ml/min. とする。ここでアルミニウムとニッケルが溶出する。つぎに 2.5M 塩酸 30ml を流すと銅が溶出する。さいごに水 40ml を流すと亜鉛が溶出してくる。このさい鉄と鉛が一部混入してくる。またカドミウムは亜鉛と行動をとる。

5. キレート滴定

5.1 銅の定量

分離された銅を含む溶液を乾固ちかくまで加熱し、少量の水と10%クエン酸ソーダ溶液0.5ml加え、水酸化ナトリウム溶液でもってpH3～3.5に調節し、PAN指示薬3～4滴加え、メタノール25ml加えたのち0.01MのEDTA標準溶液で滴定する。終点では赤色から黄色に変色する。完全に赤味が消失した点を終点とする。普通のマクロビュレット(0.1ml刻み)を使用する。

銅の定量値は次式から計算される

$$\text{銅}(\%) = \frac{B(\text{ml}) \times 0.6354 \times f}{A(\text{mg}) \times \frac{1}{10}} \times 100$$

ただし、Aは試料採取量、Bは滴定に要した0.01MのEDTA溶液の容量、fはEDTA標準溶液のファクターである。

5.2 亜鉛の定量

分離された亜鉛を含む溶液を乾固ちかくまで加熱し、少量の水と硫酸数滴加える。硫酸鉛の沈殿を生じたならば濾去する。濾液のpHを水酸化ナトリウム溶液で調節(pH2～3)したのち、クエン酸ソーダ溶液0.5ml加え、つぎにヘキサミン粉末を加えてpH5.5とする。キシレノールオレンジ指示薬2～3滴加え、ただちに0.01MのEDTA標準溶液で滴定する。終点における変色は赤紫色から黄色である。マイクロビュレットを使用する。

亜鉛の定量値は次式から計算される。

$$\text{亜鉛}(\%) = \frac{B(\text{ml}) \times 0.6537 \times f}{A(\text{mg}) \times \frac{1}{10}} \times 100$$

もしカドミウムを相当量含有する場合には、滴定終了後ジエチルジチオカルバミン酸ソーダ粉末を加えてカドミウムをジエチルジチオカルバミン酸カドミウムとして沈殿させ、0.01Mの亜鉛標準溶液で滴定する。溶液の色が黄色から赤紫色になったときの滴定数はカドミウムの滴定に要した量である。まえの滴定数からこの量を差し引いて正確な亜鉛の滴定数とする。

6. 実験結果

輸入伸銅の分析例をTable 1に示す。銅を電解分析法で定量した値は本法より少し低い。実際試料についての銅および亜鉛の溶出曲線をFig. 1に示す。それぞれ約30mlの溶離液で完全に溶出されることがわかる。なお各溶出液に含有される他金属イオンを原子吸光装

Table 1 Example of Analysis of Imported Remelted Brass Ingots

Sample No.	Cu %	Zn %
1	67.79	30.36
2	67.81	27.64
3	67.52	31.26
4	68.57	29.97
5	66.45	32.19

$\sigma = 0.11$ (7 times) $\sigma = 0.06$ (7 times)

$R = 0.62$ (7 times) $R = 0.32$ (7 times)

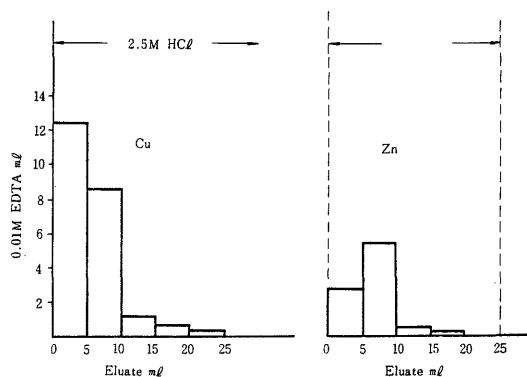


Fig.1 Fractional elution curve

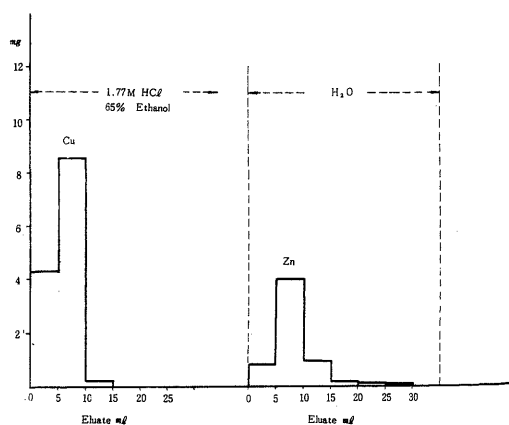


Fig.2 Fractional Elution Curve

Table 2 Recovery of Cu and Zn in Synthetic Solution

Taken, mg		Zn			Cu		
		fraction No.	determined (mg)		fraction No.	determined (mg)	
Zn	6.03	1	0.59	0.87	1	4.27	4.39
Cu	12.98	2	4.06	4.19	2	8.53	8.52
Fe	0.20	3	1.04	0.81	3	0.16	0.19
Pb	0.21	4	0.22	0.17	4	0.00	0.00
Ni	0.20	5	0.07	0.07	5	0.00	0.00
Al	0.21	6	0.02	0.02	6	0.00	0.00
Sn	0.20	total	6.00	6.13	total	12.96	13.10
Recovery average 100.5%					Recovery average 100.4%		

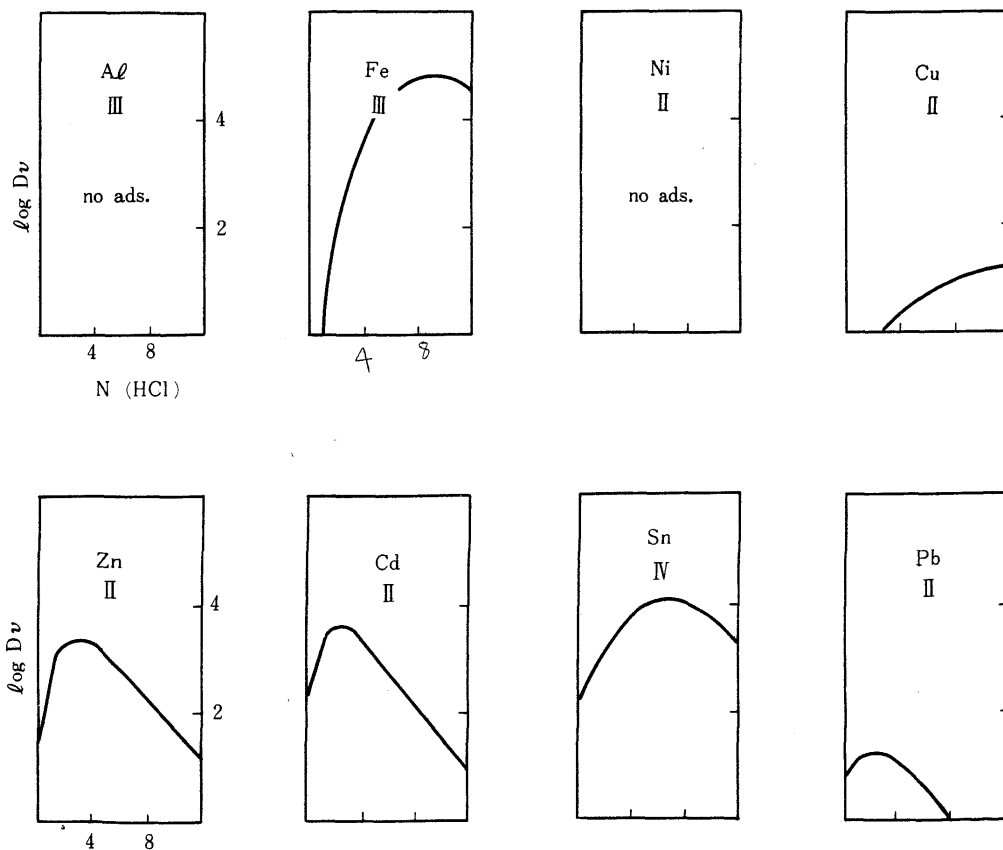


Fig.3 Adsorption of chlorocomplexes on the anionic ion exchanger from HCl soln .

置を用いて検索したところ、銅溶出液に鉛が、亜鉛溶出液に鉄がそれぞれ検出された。

合成試料による回収試験結果を Table 2 に、溶出曲線を Fig.2 に示す。

7. 考 察

強塩基型陰イオン交換樹脂による金属クロロ錯体の吸着のつよさは塩酸濃度と関係がある。Kraus はタテ軸に分配係数の対数値を、ヨコ軸に塩酸濃度をとって図示した。¹⁾ その数例を Fig.3 に示す。これらは金属イオンを分離するさいの指標となる便利な図である。アルミニウムとニッケルは全く吸着されず、錫はつよく吸着されたままであることがわかる。銅は 2.5N 塩酸で、鉄(Ⅱ)は 0.5N 塩酸で、亜鉛、カドミウムおよび鉛はうすい濃度の塩酸または水でそれぞれ溶出されることが一目瞭然である。

1.77M 塩酸・65%エタノール溶液を用いると、銅がつよく吸着される。²⁾ これはエタノールの溶媒効果によって銅クロロ錯体の生成定数が大きくなるためと考えられる。これにより銅と亜鉛の分離は著しく改善された。しかし、鉄、鉛およびカドミウムは溶出液に混入してくるので、キレート滴定を行なうさいには適当なマスキング剤の併用を必要とする。鉄(Ⅱ)はクエン

酸によって、カドミウムはジエチルジチオカルバミン酸ソーダによってマスクされる。また鉛は硫酸鉛の沈殿として除去される。

本法に要する時間は約 2 時間 30 分で迅速性に欠けるが、正確さにおいてきわめて優れている。また本法には高級な機器を必要とせず、簡単な器具と試薬で精密な定量を行なうことができる。

文 献

- 1) O.SAMUELSON : " Ion Exchange Separations in Anal.chem. " John Wiley, (1963) P . 311
- 2) 垣花秀武 : " イオン交換 " 南江堂 (1963) 191 頁

Determination of Zinc and Copper in Remelted Brass Ingot by Ion Exchange-Chelatometric Titration

Teruo TENMA, Toshifumi SASAKI
and Itsuo MUTO

— Received Sep.29,1969 —

The Central Customs Laboratory,
531, Iwase Matsudo City, Chiba Pref .