

陰イオン交換樹脂による亜鉛ドロス中の亜鉛の定量

前 田 宏*

1 緒 言

わが国に輸入される亜鉛ドロスは、亜鉛の含有量が全重量の 97%をこえるもの、亜鉛の含有量が全重量の 95%以上で 97%以下のものまたはその他のもののうち、いずれに属するかによって賦課される関税の課税標準および税率を異にするため亜鉛の定量分析が行なわれる。

輸入亜鉛ドロスの亜鉛含有量は通常全重量の 90%以上で、この他に数パーセント程度の鉛および鉄、ならびに少量のアルミニウム、スズ、カドミウムおよび銅が含まれている。¹⁾ 一般に亜鉛含有量の比較的多い金属および鉱石試料中の亜鉛の定量は電解重量法、湿式分離—灰化重量法、湿式分離—オキシニ重量法、湿式分離—EDTA 滴定法または湿式分離—フェロシアン化カリウム滴定法等の直接定量法によるか、あるいは亜鉛以外の成分を適当な方法によって定量して得た値を 100 より差し引いて亜鉛量を求める間接定量法により行なわれる。

輸入亜鉛ドロス中の亜鉛の定量方法については、硫化水素による湿式分離法により亜鉛を分離したのち EDTA 滴定を行なう方法、¹⁾ ならびに亜鉛と共存する成分をクエン酸アンモニウムでマスクしたのち、直接 EDTA 滴定を行なう迅速法²⁾ が検討されている。

著者は簡易な方法として、陰イオン交換樹脂を用いる定量法の応用を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

(1) 亜鉛標準溶液：金属粒状亜鉛（標準試薬 Zn99.99%）10g を 1:1 塩酸 100ml に溶かしたのち水で 500ml に希釈する。（Zn20mg/ml）必要あれば適当に希釈して使用する。

(2) EDTA 標準溶液：0.01M

(3) 緩衝溶液：塩化アンモニウム 70g、アンモニア水（比重 0.90）570ml を水に溶かし 1l とする。（pH10）

(4) BT 指示薬：ドータイトユニバーサル BT

(5) 0.12N—塩酸：塩化ナトリウム 100g を 0.12N 塩酸に溶かし、0.12N 塩酸で 1l に希釈する。

(6) 2N アンモニア水：塩化アンモニウム 20g を 2N アンモニア水に溶かし、2N アンモニア水で 1g に希釈する。

(7) 共存成分標準溶液：共存成分の影響および分離を検討するため、鉛、鉄、アルミニウム、スズ、カドミウムおよび銅の標準溶液を調製した。（5mg/ml）

2.2 樹脂および装置

(1) 樹脂：Amberlite IRA 400、40～60 メツシュ

(2) カラム：下部にガラス製コックをつけた内径 17mm のガラス円筒に 50ml の樹脂をつめ、円筒上部に分液漏斗をとりつける。

カラム内の樹脂は 10% 水酸化ナトリウム溶液 125ml を 5ml/min の流速で通したのち水洗し、0.12N 塩酸（塩化ナトリウム含有）を十分流下し、R—Cl 形として使用する。使用後は水洗したのち、0.12N 塩酸を十分流下し、再び R—Cl 形として次回の使用に供する。

2.3 亜鉛の吸着および溶離

亜鉛は塩酸溶液中で塩素イオンの配位したクロロ陰錯体をつくり、2N～0.12N 塩酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着され、この場合塩化ナトリウムの存在が吸着を助けることが知られているが、本実験では Kallmann ら³⁾ が最も亜鉛の吸着に効果的であることを明らかにした 1l 中に 100g の塩化ナトリウムを含む 0.12N 塩酸を使用した。

亜鉛 500mg を含む亜鉛標準溶液をとり、硫酸酸性で乾固したのち、0.12N 塩酸（塩化ナトリウム含有）50ml に溶解し、カラム中を流下させる。ひき続いて 0.12N 塩酸（塩化ナトリウム含有）300ml でカラムを洗浄する。流出液を 50ml ずつとり亜鉛の漏出を検査したところ、

* 大蔵省関税中央分析所：東京都千代田区霞ヶ関 3～2

流速 5~10ml/min の間では漏出は認められなかった。鮮明な分離を行なうため 5ml/min の流速を採用した。

亜鉛の溶離には水酸化ナトリウム水溶液³⁾、アンモニア水⁴⁾ および希硝酸⁵⁾ の使用が考えられるが、本実験においては樹脂上に同時に吸着された亜鉛とカドミウムの分別溶離の可能な 2N 水酸化ナトリウム水溶液³⁾ (塩化ナトリウムを 20g/l 含有) および溶出液の EDTA 滴定に便利なアンモニア水による溶離⁴⁾ を検討した。Fig.1 参照

亜鉛の溶離において溶離剤の流速は 5ml/min の方が 10ml/min よりも良い結果を与え、2N アンモニア水 (塩化アンモニウムを 20g/l 含有) による溶離が最も迅速であった。

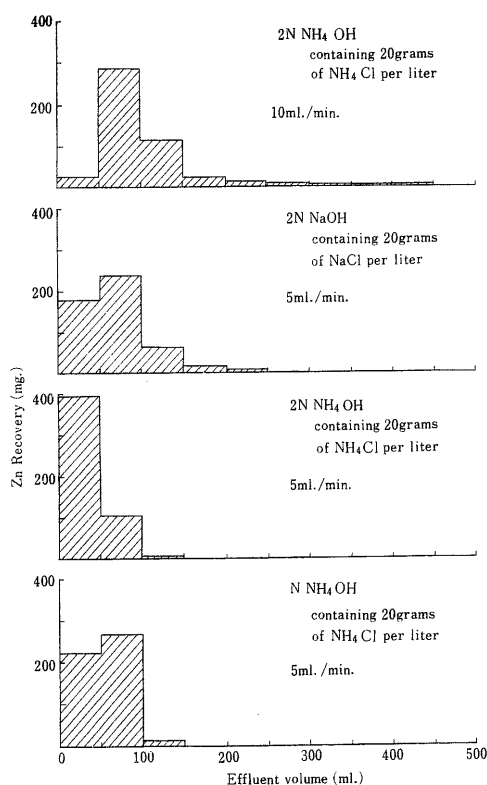


Fig 1 Elution of Zinc(500mg)

2.4 共存イオンの影響

(1) 鉛の分離：鉛は試料溶液を硫酸酸性で蒸発乾固させたのち、乾固物を 0.12N 塩酸 (塩化ナトリウム含有) に溶解し、ろ過することにより大部分が除かれ、その後の定量操作にほとんど影響を与えなかった。

(2) 鉄、アルミニウムおよび銅の分離：亜鉛 500mg、鉄 50mg、アルミニウム 50mg および銅 50mg を含む混合試料を調製し、硫酸酸性で乾固したのち 0.12N 塩酸 (塩化ナトリウム含有) 50ml に溶解し、カラム中を 5ml/min の速さで流下させる。引き続き 0.12N 塩酸 (塩化ナトリウム含有) を同じ速さで流しカラムを洗浄する。流出液を試料液を流下しはじめた時から 50ml ずつ分取し、各区分中の金属を定量し、分離状態を測定した。Fig.2 参照

亜鉛 500mg とその 10%量の鉄、アルミニウムおよび銅は 300ml の溶離剤で完全に分離除去することができる。

(3) カドミウムの分離：2N アンモニア水 (塩化アンモニウム含有) では亜鉛と同様に吸着したカドミウムを分別溶離することはできない。しかしながら亜鉛の BT 指示薬による EDTA 滴定において、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを利用⁶⁾ することにより亜鉛とカドミウムを分別定量することが可能である。

(4) スズの分離：スズも亜鉛と同様に吸着し、分離が困難であるが、アルカリ性においては EDTA と反応しないといわれる⁷⁾ 既知量の亜鉛に一定量のスズを加え、pH10 において BT 指示薬による EDTA 滴定を行なった結果、スズ含有量の多いものは滴定試料液に濁りが認められたが、滴定の終点判定には支障なく、定量値に対する影響も認められなかった。

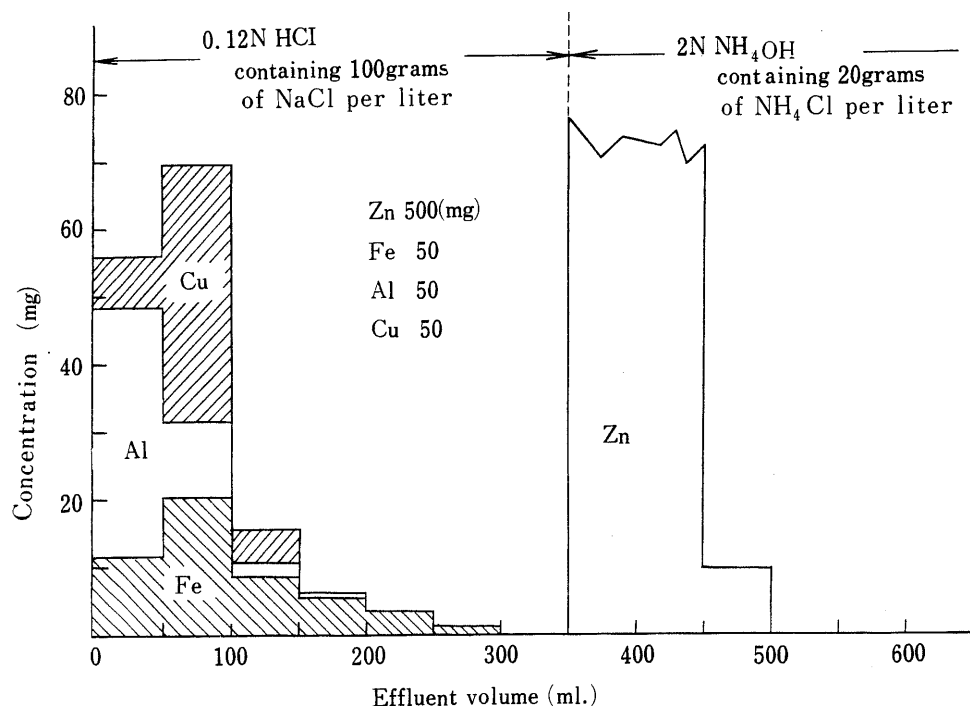


Fig 2 Separation of Fe, AL, and Cu from Zn

3. 分 析 方 法

試料 50g を精秤し、混酸に溶解したのち水で 500ml に希釈する。この液をピペットを用いて 50ml とり、蒸発皿を用いて硫酸酸性で乾固する。約 30ml の 0.12N 塩酸 (塩化ナトリウム含有) を用いて乾固物を溶解し、カラム上端の分液漏斗内へろ過して入れる。約 10ml の 0.12N 塩酸 (塩化ナトリウム含有) を用いて蒸発皿の中を洗い、洗液は先にろ過に使用した口紙を通して分液漏斗内に加える。この操作を数回行ったのち分液漏斗内の液を 5ml/min の速さでカラム内を流下させる。次に 300ml の 0.12N 塩酸 (塩化ナトリウム含有) でカラムを洗浄し、洗浄終了後直ちに 2N アンモニア水 (塩化アンモニウム含有) を 5ml/min の速さで流し溶離を行なう。溶離開始後、はじめの 200ml の溶出液をとり水で 500ml に希釈する。この液から 10ml をとり水を加え約 100ml とし、緩衝液 2ml を加えたのち、BT 指示薬を加えて EDTA 滴定を行なう。

4. 結果および考察

輸入亜鉛ドロスに類似の成分をもつ合成試料を作り、亜鉛の回収試験を行ない Table 1 のような結果を得た。

Table 1 Recovery test of Zinc in blended mixture

Compound	1	2	3	4	5	6
Zn added (mg)	485	485	475	475	465	465
Pb " (")	5	5	10	10	13	13
Fe " (")	5	5	10	10	13	13
Al " (")	2	2	2	2	6	6
Sn " (")	1	1	1	1	1	1
Cd " (")	1	1	1	1	1	1
Cu " (")	1	1	1	1	1	1
0.01M EDTA titre (mg)	14.8	14.85	14.6	14.55	14.15	14.2
Zn found *	484	485.6	477.4	475.8	462.7	464.3
Recovery of Zn (%)	99.8	100.1	100.5	100.2	99.5	99.8

*0.054×titre(ml)×50(correction factor for dilution)

輸入亜鉛ドロス試料についても実施したが, 所要時間は約3時間であった。この方法は簡易で実施し易く, 少ない実験データの範囲内から見た場合であるが満足すべき方法であると考えられる。なお本実験には 0.1ml 目盛のビューレットを用いたが, 精密な目盛のビューレットを用いれば更に良い結果を得るものと思う。

文 献

- 1) 天満照郎, 税関鑑査資料, No.13, p21(1964).
- 2) 天満照郎, 前田宏, 税関鑑査資料, No.14, p178(1964). (1964).
- 3) S.Kallman, C.G.Steele, and N.Y.Chr, Anal.Chem., 28, 230(1956).
- 4) 久田正典, 柏川嘉一, 分析化学, 8, 235(1959).
- 5) 小玉数信, 蟹江照行, 分析化学, 4, 627(1955).
- 6) 上野景平, "キレート滴定法"南江堂 (1962)p240
- 7) 上野景平, "キレート滴定法"南江堂 (1962)p307

Determination of zinc in zinc dross by anion exchange separation

HIROSHI MAEDA

(Central Customs Laboratory, 3-2 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo)

(Received, Aug. 20, 1965)