

ノート

キレート滴定法によるマンガン鉱中のマンガンの迅速定量

仲 尾 敦^{***}, 天 満 照 郎^{****}

1 緒 言

関税率表において「マンガン鉱」は、マンガン含有量が 39%を超えるか否かによって税率を異にしているので、マンガンの定量が税率決定の上に必要とされる。従来は酸化還元滴定法が主として用いられ、公定法にも記載されているが、キレート滴定による定量法も近年多くの研究者によって発表されている¹⁾。キレート滴定では、マンガンを他の共存元素、たとえば鉄、アルミニウム、銅、ニッケルなどから分離することが前提とされていたので、やや迅速性に欠けるうらみがあった。遠藤ら²⁾は分離手段を省略して、適当なマスキング剤の使用により、マンガンを直接滴定する方法を発表した。筆者らは遠藤らの方法を利用して、マンガン鉱に含まれるマンガンの迅速定量を行ない、良好な結果をえた。

2 実 験

発光分析による定性分析の結果、マンガン鉱にはマンガンのほかに、鉄、アルミニウム、シリケート、マグネシウム及びカルシウムを相当量含有し、ニッケル、銅、クロムを微量含有することがわかった。シリケートを除くと、これらの元素はすべて滴定の妨害となる。

2.1 試 薬

- 1) 0.05M・EDTA 標準溶液
- 2) 溶融剤 炭酸ナトリウム、炭酸カリウム 1 : 1
- 3) 希塩酸 塩酸 水 1 : 1
- 4) 過酸化水素水
- 5) 20%トリエタノールアミン溶液
- 6) アンモニヤ水
- 7) 25%フツ化水素アンモニウム溶液

- 8) 10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液
- 9) 5%シアン化カリウム溶液
- 10) TPC 希釈末 ドータイト TPC (チモルフタレインコンプレクソンを硫酸カリウムで 1 : 100 に希釈したもの)

2.2 器 具

pH メーター：東亜電波 H5 型
マイクロビューレット：0.02ml 刻みのもの

2.3 実験操作法

2.3.1 試料の調製

鉱石を鉄槌で叩いて碎き、粉末をメノウ乳鉢で細粉する。その約 0.5gr を白金ルツボに精秤し、溶融剤 (炭酸ナトリウム、炭酸カリウム 1 : 1) を加えて十分に溶融後、希塩酸で溶解 (完全に透明に溶解せず黒褐色の膠状沈澱あり) したのち温水を加えて過酸化水素水を数滴加えると透明に溶解する。それを加熱煮沸して過酸化水素を追出す。冷後 250ml 定容フラスコにて定容とする。

2.3.2 マンガンの定量

試料溶液 10ml を分取し 20%トリエタノールアミン溶液 4ml を加え溶液の色が緑褐色になるまでアンモニヤ水を滴加する。こゝでマンガン(III)のトリエタノール錯体が生成する。つぎに 25%弗化アンモニウム溶液を 7ml 加えマグネシウム、カルシウムをマスクする。2,3 分後さらに 10%塩酸ヒドロキシルアミン溶液を 4ml 加えてマンガンを還元し、アンモニヤ水で pH を 10~10.5 にする。微量の銅、ニッケルをマスクするために、5%シアン化カリウム溶液を 1 滴加え液量を約 100ml とする。ドータイト TPC 希釈粉末をスパーテルーばい加えると溶液は青色を呈する。これを 0.05M EDTA 標準溶液で滴定し、無色に変じた点を終点とする。滴定にはマイクロビューレットを使用する。

※ 本稿を「キレート滴定による金属の定量 (その 2)」とする。

*** 東京税関分析室 東京都品川区東品川

**** 関税中央分析所 東京都千代田区霞ヶ関 3-2

計算

$$\text{Mn \%} = \frac{2.747 \times f \times 0.05 \text{M. EDTA 滴定数 ml}}{\text{試料量 gr} / 25}$$

2.747 は 0.05M. EDTA 溶液に相当する Mn の mg
f : 0.05M. EDTA 標準液の力価

3 実験結果と考察

本法では、共存する鉄、アルミニウムはトリエタノールアミンでマスクされ、又マグネシウムとカルシウムはフッ化アンモニウムでマスクされる。その他の元素もマスク剤の使用によりマスクされることを確かめた。クロムは EDTA との反応が遅いので速かに滴定を行なえば妨害しないことがわかった。

NBS 及び BCS 合成標準試料によって精度を調べたところ Table 1 の如くきわめて良好な結果を得た。

Table 1. Determination of Mn in
Standard Manganese Ore
Sample

Standard Sample Name	Standard Mn Contains %	Exp. Value of Mn %
NBS 25-G	57.85	57.70
BCS 176-1	49.0	48.75

又輸入マンガン鉱数種について本法で行なって良好な結果を得た。その結果を Table 2 に示す。

Table 2. Determination of Mn
in Manganese Ore

Sample	Mn % (average Value)
A	45.75
B	52.53
C	38.87
D	49.20
E	33.97
F	37.88

実験の標準偏差

試料 B について同一条件で分析を行なった結果とその偏差値の一例を Table 3 に示す。

Table 3. Determination of Mn
in Manganese Ore

Sample No.	Mn %
B ₁	52.66
B ₂	52.48
B ₃	52.31
B ₄	52.81
B ₅	52.40
Average	52.53

$\sigma = 0.18$

この方法で分析した結果の標準偏差値は 0.18 で可成り良好な値が得られた。

以上より本法は所要時間も短かく税関分析に有効な方法と考えられる。

なお NBS (米標準局) 及び BCS (英国標準局) のマンガン鉱標準試料は工業技術院地質調査所化学課貴志晴雄氏から提供されたことを付記して、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 上野景平:「キレート滴定法」P.278 (1961)
南江堂
- 2) 遠藤ら:分析化学, 9,992 (1960)

Rapid Determination of Manganese in Manganese Ore by Chelometric Titration

ATSUSHI NAKAO

(Takyo Customs Laboratory, Higashi-Shinagawa, Shinagawa-Ku, Tokyo)

TERUO TENMA

(The Central Customs Laboratory, Kasumigaseki, Chiyoda-Ku, Tokyo)

(Received May 29, 1966)